



**Sónia Leandra
Antunes Vieira**

**Caracterização das partículas no ar interior em escolas de
Aveiro**



**Sónia Leandra
Antunes Vieira**

**Caracterização das partículas no ar interior em escolas de
Aveiro**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Célia dos Anjos Alves Investigadora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais e irmãs!

o júri

presidente

Prof. Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda

Professora Associada com agregação do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

vogais

Doutora Susana Marta Almeida

Investigadora Auxiliar do Instituto Tecnológico e Nuclear – Unidade de Reactores e Segurança Nuclear

Doutora Célia dos Anjos Alves

Investigadora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

agradecimentos

À Doutora Célia Alves, minha orientadora, pela oportunidade de participar e realizar o presente trabalho e por todo o apoio prestado ao longo deste tempo.

Um agradecimento especial à Priscilla, por todo o trabalho no laboratório, pela disponibilidade e atenção que foram essenciais para a elaboração desta dissertação.

À minha família, em especial pais e irmãs, pela constante ajuda demonstrada ao longo do meu percurso acadêmico.

Aos meus amigos pelo suporte e carinho que sempre demonstraram ao longo desta minha caminhada, em especial à Mia, Pedro, Juliana, Tânia e Ângela.

Aos colegas e amigos que trabalharam comigo, no Núcleo de Estudantes de Engenharia do Ambiente, por todo o apoio e compreensão prestada ao longo deste ano e por todos os bons momentos que passamos juntos.

Finalmente, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta dissertação.

palavras-chave

qualidade do ar interior, PM₁₀, aerossol atmosférico, compostos orgânicos

resumo

A poluição atmosférica surge como um grave problema ambiental e associada a efeitos negativos para a saúde humana. As partículas em suspensão são responsáveis por muitos dos problemas de poluição do ar urbano quer em ambientes exteriores, quer interiores. As crianças, devido à sua fragilidade e fase de crescimento, são as mais suscetíveis aos problemas de poluição atmosférica. Neste sentido, a análise da exposição deste grupo à poluição do ar requer maior foco em locais fechados, como a escola, onde passam grande parte do seu tempo.

O objetivo deste estudo foi a caracterização de PM₁₀ em ambiente interior e exterior de duas escolas primárias (centro da cidade e suburbana) em Aveiro, entre Abril e Junho de 2010. Os parâmetros de conforto também foram analisados e demonstram que a concentração de CO₂ ultrapassa várias vezes, ao longo do dia, o valor estabelecido na legislação, 1800 mg/m³. As elevadas concentrações de CO₂ associadas aos níveis de PM₁₀ interiores, superiores aos registados no exterior, apontam a infiltração do ar exterior e a acumulação no interior como um problema associado à má ventilação dos edifícios. A presença de restaurantes e padarias em torno de ambas as escolas, e sobretudo em redor da escola do centro da cidade, bem como as emissões veiculares, contribuem para o material particulado presente nas salas de aula. A escola suburbana está mais exposta às emissões industriais em comparação com a escola do centro da cidade.

keywords

indoor air quality, PM₁₀, atmospheric aerosol, organic compound

abstract

The atmospheric pollution emerges as a serious environmental problem and that has been associated with negative human health effects. Atmospheric particles are responsible for many pollution problems in urban outdoor environment, as well indoors. Due to their fragility and phase of growth, children are more susceptible to be affected by these pollution problems. In this sense, the analysis of children's exposure to air pollution requires an attention more focused in closed environments, such as the school, where they spend most of their time.

The objective of this study was the PM₁₀ characterization in indoor and outdoor environments of two primary schools (center city and suburbs) in Aveiro, between April and June of 2010. The comfort parameters were also analyzed and they show that CO₂ concentration exceeds several times, throughout the day, the target value that has been set by legislation, 1800 mg/m³. The high concentrations of CO₂ associated with the indoor levels of PM₁₀, which are higher than those outdoors, point out to outdoor air infiltration and the accumulation of pollutants indoors as a problem related to buildings with inefficient ventilation. The presence of restaurants and bakeries around both schools, but mostly the school in the city center, as well as the vehicular emissions contribute to the organic material of particles sampled in classrooms. The suburban school is more exposed to industrial emissions compared to the school of the city center.

ÍNDICE

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO.....	1
1.1 ENQUADRAMENTO GERAL	1
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
1.3 PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS E EFEITOS NA SAÚDE HUMANA.....	5
1.4 OBJETIVOS	7

CAPÍTULO II

METODOLOGIA.....	9
2.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	9
2.2 AMOSTRAGEM.....	10
2.2.1 PARÂMETROS DE CONFORTO e CO ₂	10
2.2.2 PM ₁₀	11
2.3 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS E ANÁLISE.....	12
2.3.1 EXTRAÇÃO E FRACCIONAMENTO	12
2.3.2 ANÁLISE DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DO PM ₁₀ EM GC/MS	13

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
3.1 PARÂMETROS DE CONFORTO E CO ₂	15
3.2 SÉRIES DE COMPOSTOS HOMÓLOGOS.....	16
3.3 HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS.....	22
3.4 TRAÇADORES MOLECULARES	25
3.4.1 VEÍCULOS AUTOMÓVEIS.....	26
3.4.2 QUEIMA DE BIOMASSA.....	28
3.4.3 CONFEÇÃO DE ALIMENTOS/RESTAURAÇÃO	32
3.4.4 PLÁSTICOS.....	36
3.4.5 OUTROS	37

CAPÍTULO IV

CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	43
4.1 TRABALHOS FUTUROS	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Localização da Escola Básica da Glória (1) e da Escola Básica das Barrocas (2).	9
Figura 2: Montagem do sistema de amostragem de PM ₁₀ na Escola nº1 da Glória. [Fonte: Silva, 2010].....	11
Figura 3: Montagem efectuada no exterior da Escola Básica da Glória [Fonte: Silva, 2010].....	12
Figura 4: Variação dos níveis de CO ₂ no interior da escola da Glória e no interior da escola das Barrocas ao longo de um período típico de ocupação [Fonte: Silva, 2010].....	16
Figura 5: Valores médios de IPC para o Interior das escolas da Glória e Barrocas.	21
Figura 6: Valores médios de IPC para o Exterior das escolas da Glória e Barrocas.....	21
Figura 7: Concentrações médias de PAHs no interior e exterior da Escola das Barrocas.	22
Figura 8: Concentrações médias de PAHs no interior e exterior da Escola da Glória.	23
Figura 9: Concentrações médias [pg/m ³] totais dos PAHs.	23
Figura 10: Concentrações médias de benz[a]pireno equivalente.	24
Figura 11: Concentração de hopanos na escola da Glória.	26
Figura 12: Concentração de hopanos na escola das Barrocas.	27
Figura 13: Concentrações médias de esteróis no interior da escola da Glória e Barrocas.	28
Figura 14: Concentrações médias de esteróis no exterior da escola da Glória e Barrocas.....	28
Figura 15: Concentrações [ng/m ³] diárias de Colestan-3-ol para ambas as escolas.	30
Figura 16: Concentrações diárias de levoglucosano, galactosano e manosano no interior (A) e exterior (B) da Glória e interior (C) e exterior (D) das Barrocas.	31
Figura 17: Concentração de colesterol para ambas as escolas.	33
Figura 18: Concentração média de ácido oléico, linoléico e palmitoléico na escola da Glória.....	34
Figura 19: Concentração média de ácido oléico, linoleico e palmitoléico na escola das Barrocas..	34
Figura 20: Concentração de ácidos dicarboxílicos para a escola da Glória.	35
Figura 21: Concentração de ácidos dicarboxílicos para a escola das Barrocas.	35
Figura 22: Concentração média de ftalatos na escola da Glória.	36
Figura 23: Concentração média [ng/m ³] de ftalatos na escola das Barrocas.....	37
Figura 24: Concentração média de esqualeno em ambas as escolas.	38
Figura 25: Concentração média de sacarídeos na escola da Glória.	39
Figura 26: Concentração média de sacarídeos na escola das Barrocas.	39
Figura 27: Concentração média de ácido pínico e pinónico na escola da Glória.	40
Figura 28: Concentração média de ácido pínico e pinónico na escola das Barrocas.	40
Figura 29: Concentração média de ácido benzóico em ambas as escolas.	41

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Volumes amostrados (m^3) no interior e exterior dos dois estabelecimentos de ensino.	14
Tabela 2:Concentrações de compostos alifáticos (alcanos e alcenos) e parâmetros diagnóstico...	18
Tabela 3: Concentrações de alcanóis e ácidos <i>n</i> -alcanóicos e parâmetros diagnósticos.....	19
Tabela 4: Rácios de PAHs	25
Tabela 5: Concentração média de diterpenóides presentes em ambas as escolas.	29
Tabela 6: Concentração média de triterpenóides presentes em ambas as escolas.	29
Tabela 7: Rácios de levoglucosano, manosano e galactosano para ambas as escolas.	32

ABREVIATURAS

A _C	Área do Composto
A _{PI}	Área do Padrão Interno
ASHRAE	American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers
BaA	Benzo[a]antraceno
BaP	Benzo[a]pireno
BaPE	Benzo[a]pireno equivalente
BeP	Benzo[e]pireno
BFs	Benzofluorantenos
BjF	Benzo[j]fluoranteno
BkF	Benzo[k]fluoranteno
Chy	Criseno
C _{máx.}	Concentração máxima
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
DBA	Dibenzo[a,h]antraceno
DGS	Contador de Gás Seco
Fl	Fluoranteno
FR	Fator de Resposta
G	Galactosano
HR	Humidade Relativa
IcdP	Indeno[1,2,3-cd]-pireno
IPC	Índice Preferência de Carbono
L	Levoglucosano
Ld	Limite de deteção
M	Manosano

M _{IC}	Massa Injetada do Composto
M _{IPI}	Massa Injetada de Padrão interno
N ₂	Azoto
NO	Óxido de Azoto
NO ₂	Dióxido de Azoto
OMS	Organização Mundial de Saúde
PAHs	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
PM _{1,0}	Partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 1 µm
PM _{2,5}	Partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 µm
PM ₁₀	Partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 10 µm
PVC	Policloreto de vinilo
Py	Pireno
QAI	Qualidade do Ar Interior
SO ₂	Dióxido de Enxofre
T	Temperatura
TCOV	Compostos Orgânicos Voláteis Totais
VMA	Valor Máximo Aceitável

CAPÍTULO I

ENQUADRAMENTO E OBJETIVOS

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Neste capítulo faz-se um enquadramento ao presente trabalho, introduzindo temas como a poluição atmosférica, qualidade do ar interior e efeitos das partículas na saúde humana.

Apresenta-se uma revisão bibliográfica de estudos realizados em escolas, bem como os principais objetivos desta dissertação.

1.1 ENQUADRAMENTO GERAL

Entende-se por poluição atmosférica a contaminação do ambiente interior e exterior por qualquer agente químico, físico ou biológico que modifica as características naturais da atmosfera [OMS, 2011]. Na última década, em toda a Europa, verificaram-se melhorias significativas da qualidade do ar [AEA, 2010]. Apesar deste progresso, a degradação da qualidade do ar no espaço urbano é objeto de alguma preocupação. A exposição da população aos poluentes atmosféricos, numa zona urbana, é um parâmetro difícil de avaliar, dada a multiplicidade de ambientes frequentados diariamente e a variabilidade das concentrações de poluentes no interior e exterior dos edifícios [cm-aveiro, 2011].

A qualidade de vida da população de uma sociedade está dependente dos níveis da qualidade do ar. Numa fase inicial, a preocupação com a saúde pública, devido às crescentes emissões veiculares e industriais em áreas urbanas em todo o mundo, tinha como foco os riscos associados à poluição do ar exterior. No entanto, a poluição interior pode representar um risco para a saúde muito maior do que a poluição exterior [OMS, 2004]. Vários estudos revelam que existem diferenças significativas entre os níveis de poluentes interiores e exteriores. Apesar da composição da atmosfera ser essencialmente igual nos dois ambientes, tem-se verificado que os níveis de alguns poluentes são mais altos no interior do que no exterior [Halek *et al.*, 2009; Lee e Chang, 2000; Pegas *et al.*, 2011].

Nos últimos anos, a Qualidade do Ar Interior (QAI) em ambientes de trabalho e residenciais, tem sido alvo de interesse por parte da população e de cientistas [Baek, *et al.*, 1997; Isbell *et al.*, 2005;

Lee e Chang, 2000; Massey *et al.*, 2009]. Cerca de 80 a 90% do tempo das pessoas é passado em ambientes interiores [Yu *et al.*, 2009], o que implica que a QAI assuma uma importância especial. Acresce que níveis de poluição interior elevada se repercutem em efeitos negativos no bem-estar das pessoas, que por sua vez se refletem em problemas com a saúde humana. Neste ambiente, os níveis de poluição do ar podem ser influenciados por diversos fatores, como os materiais de construção, mobiliário, equipamentos, níveis de contaminação exterior, temperatura, humidade e as taxas de ventilação [Yoon *et al.*, 2011].

Segundo Fenger (1999), foram identificados cerca de 3000 compostos de origem antrópica no ar atmosférico, na sua maioria orgânicos. As fontes de combustão, com destaque para veículos a motor, são responsáveis pela emissão de 500 compostos diferentes. No entanto, apenas cerca de 200 compostos têm sido investigados. A distribuição das fontes é uma prática fundamental na QAI, pois permite definir estratégias para o controlo de poluentes atmosféricos [Galarneau, 2008].

A poluição atmosférica afecta principalmente os grupos considerados sensíveis onde estão incluídas as crianças e idosos, bem como as pessoas que padecem de doenças cardíacas e pulmonares. As crianças apresentam maior susceptibilidade a alguns poluentes em comparação com os adultos, uma vez que respiram um maior volume de ar em relação ao seu peso corporal, e os tecidos ainda se encontram numa fase de desenvolvimento [Mendell e Heath, 2005].

As escolas, para os indivíduos mais jovens, representam o ambiente onde passam uma parte substancial do seu tempo [Branis *et al.*, 2005]. Assim, a QAI nos estabelecimentos de ensino assume um papel importante, pois apresenta uma relação direta com a saúde e o desempenho dos alunos [Mendell e Heath, 2005; Wichmann *et al.*, 2010; Zeiler *et al.*, 2005].

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos últimos anos, tem-se dado grande importância à QAI nas escolas em todo o mundo. Lee e Chang (2000) investigaram a QAI e exterior em cinco escolas em Hong Kong, com o objetivo de caracterizar o nível e poluição do ar e comparar as concentrações obtidas com a legislação em vigor. Para isso foram medidos parâmetros como a humidade relativa (HR), temperatura (T), dióxido de carbono (CO₂), dióxido de enxofre (SO₂), óxido de azoto (NO), dióxido de azoto (NO₂), partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 10 µm (PM₁₀), formaldeído e material microbiológico. Os resultados deste estudo destacaram as partículas e as concentrações de CO₂ como os compostos mais preocupantes. As concentrações de CO₂ excedem o valor limite

estabelecido (1800 mg/m^3), o que indica uma ventilação deficiente em todas as escolas. A concentração de PM_{10} excede o valor de exposição máximo aconselhado, $1000 \text{ }\mu\text{g/m}^3$.

Chaloulakou e Mavroidis (2002) analisaram a concentração interior e exterior de monóxido de carbono (CO) numa escola na Grécia. Os resultados obtidos mostram concentrações geralmente inferiores no interior e que as concentrações de CO observadas durante o inverno são superiores às observadas durante o verão. As concentrações mais elevadas, interiores ou exteriores, verificam-se nos dias da semana, nas primeiras horas da manhã, quando as crianças chegam à escola ou estão dentro da sala de aula.

Em 2003, Daisey *et al.*, numa revisão bibliográfica, compilaram informações sobre QAI, ventilação e problemas na saúde, em escolas. As concentrações de CO_2 indicam uma ventilação inadequada, levando possivelmente a problemas na saúde para os alunos e professores. Problemas de saúde como asma e alergias são comumente relatados depois da exposição a poluentes verificada neste estudo.

Em 2005, Branis *et al.* estudaram, em Praga, num período considerado meteorologicamente estável e sem elevada poluição, o efeito do ar exterior e da atividade humana sobre as concentrações de PM_{10} , partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a $2,5 \text{ }\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$) e, partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a $1,0 \text{ }\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{1,0}$) no interior. Os resultados confirmam que a atividade humana é um fator importante para os níveis elevados de partículas no interior e que as frações de partículas interiores são significativamente influenciadas pela concentração de partículas do ambiente exterior.

Numa revisão da literatura, Mendell e Heath (2005), avaliaram a possibilidade do ambiente interior da sala de aula afetar negativamente o desempenho académico. O principal objetivo desta revisão é analisar dados científicos disponíveis sobre a relação do desempenho académico dos alunos e a qualidade do ambiente interior. Muitos estudos apontam a humidade interior e os poluentes microbiológicos como intensificadores de sintomas de asma, alergias e infeções respiratórias, que por sua vez se relacionam com o desempenho reduzido dos alunos. Taxas de ventilação baixas estão relacionadas com efeitos adversos à saúde das crianças e adultos. A humidade e a ventilação inadequada são problemas cada vez mais verificadas. Os resultados deste estudo sugerem que a qualidade do ambiente interior é comum e influencia negativamente o desempenho dos alunos, principalmente através de efeitos na saúde.

Em 2007, Fromme *et al.* avaliaram a QAI em 64 escolas da cidade de Munique e um distrito fora dos limites da cidade. Neste estudo foram monitorizados parâmetros de conforto como a T, HR e

CO₂ e colectado material particulado, em 92 salas de aula no inverno e 75 no verão. As concentrações de CO₂ e de material particulado no interior das salas de aulas são inferiores no verão, apresentando mais do dobro da concentração no inverno. O número de ocupantes elevado associado ao tamanho reduzido das salas de aula e à má ventilação leva ao aumento das concentrações de partículas e CO₂ no inverno. Em 2008, realizaram um estudo em duas salas de aula a norte de Munique. A amostragem foi realizada em Outubro e Novembro de 2005, num período de 6 semanas com o objetivo de caracterizar as propriedades químicas e morfológicas das partículas nas salas de aula e ambiente exterior. As concentrações obtidas para PM₁₀ foram de 118,2 µg/m³ dentro da sala de aula e de 24,2 µg/m³ ao ar livre. Para PM_{2,5} foram de 37,4 µg/m³ e 17 µg/m³, respetivamente dentro da sala de aula e exterior. Dos resultados deste estudo estimam que 43% do PM_{2,5} e 24% do PM₁₀ eram de origem vegetal. A composição do PM na sala de aula, como por exemplo as concentrações de cálcio, sugere que as principais fontes interiores sejam o desgaste dos materiais de construção, giz e materiais da crosta terrestre. As concentrações elevadas de potássio e magnésio reforçam a contribuição de materiais da crosta terrestre e minerais para o PM.

Sofuoglu *et al.* (2011) avaliaram as concentrações de compostos orgânicos voláteis (COVs) e formaldeído nas salas de aula e ao ar livre. As medições foram realizadas na primavera, outono e inverno em três escolas primárias, na Turquia. Os resultados identificam o benzeno, tolueno e formaldeído como os compostos mais abundantes seguindo-se o naftaleno e o xileno. O formaldeído foi identificado como o poluente mais preocupante com altos níveis de risco tóxico e cancerígenos seguindo-se do naftaleno, benzeno e tolueno devido aos seus efeitos crónicos.

Em Portugal, Pegas *et al.* (2010) estudaram a QAI em 14 escolas primárias de Lisboa. Neste projeto foram monitorizados vários parâmetros como COVs, carbonilos, partículas, material microbiológico, CO₂, T e HR durante três estações do ano (primavera, outono e inverno) de 2009 e 2010. Os resultados deste estudo identificam uma ampla gama de poluentes que podem ter efeitos negativos para a saúde dos ocupantes. As concentrações de CO₂ e material microbiológico ultrapassaram os limites impostos pela legislação portuguesa para QAI. A má ventilação dos edifícios e a existência de fontes interiores (materiais e atividades humanas) foi apontada como uma possível causa para os elevados níveis de poluentes no interior das escolas.

Ainda em 2010, Valente conduziu um estudo em quatro escolas da cidade de Viseu, através do qual pretendiam caracterizar a qualidade do ar em microambientes frequentados pelas crianças, bem como a saúde de cada delas. A campanha experimental decorreu ao longo de uma semana

nos meses de Janeiro, Maio/Junho dos anos de 2006 e 2007 de modo a obter dados representativos de uma semana típica de inverno e verão. Os resultados obtidos neste estudo mostram que as concentrações de material particulado variam de acordo com as estações do ano, sendo mais elevadas no verão. Dentro das salas de aulas as concentrações são maiores em comparação com o ambiente exterior e relações feitas entre amostras recolhidas no fim-de-semana e durante a semana indicam que as atividades humanas surgem como principal fonte emissora para as partículas recolhidas no interior.

Madureira *et al.* (2009) caracterizaram a QAI em escolas da cidade do Porto no período de Fevereiro de 2004 a Maio de 2005. O objetivo deste estudo foi caracterizar o ambiente interior das escolas, avaliar casos de sintomas de doenças relatados pelos professores e estudar o impacto da qualidade do ar interior das escolas sobre a prevalência desses sintomas. Para o efeito foram monitorizados compostos orgânicos voláteis totais (TCOVs), CO₂, partículas, T, HR e velocidade do ar. A estes dados foram acrescentados os questionários preenchidos pelos professores. As concentrações de CO₂, obtidas neste estudo excedem os valores de referência e o aumento das concentrações de partículas inaláveis está associado à utilização de giz. Os resultados evidenciam, ainda, que as escolas próximas a linhas de tráfego apresentam maiores concentrações de benzeno e tolueno. O aumento significativo de sintomas de doenças entre os professores pode estar relacionado com a má qualidade do ar interior, que se deve principalmente à ventilação ineficiente e a emissões do tráfego automóvel.

1.3 PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS E EFEITOS NA SAÚDE HUMANA

O material particulado, também designado por aerossol atmosférico, consiste numa mistura de partículas sólidas e líquidas suspensas no ar que variam no tamanho e origem [Alves, 2008]. Os aerossóis são emitidos a partir de muitas fontes, incluindo a combustão, processos industriais, as operações culinárias, spray marinho, poeiras do solo e detritos biológicos, pólen e esporos [Pio *et al.*, 2001]. Dependendo da origem ou processos de formação, o material particulado pode ser dividido em duas grandes classes: natureza primária ou secundária. As partículas primárias são emitidas diretamente na atmosfera tanto por fontes naturais ou antrópicas, enquanto as partículas secundárias são resultantes de processos de reação que envolvem dióxido de enxofre, óxidos de azoto ou compostos orgânicos voláteis com oxidantes atmosféricos [Alves, 2008]. Existem inúmeros exemplos de compostos de natureza secundária que se podem formar na

atmosfera, mas apenas alguns desses compostos estão presentes em concentrações suficientes para contribuir significativamente para a poluição particulada do ar [Gilli *et al.*, 2007].

Vários estudos indicam que os compostos orgânicos compõem uma fracção significativa do material particulado existente na atmosfera, sendo responsáveis por 20-90% da massa de aerossóis presentes na baixa troposfera [Kroll e Seinfeld *et al.*, 2008]. No entanto, os dados sobre a composição de aerossóis orgânicos ainda são muito limitados, provavelmente devido às dificuldades analíticas e da complexidade dos compostos que os constitui [Pio *et al.*, 2001].

As partículas atmosféricas em suspensão apresentam-se como um dos poluentes mais graves em termos de saúde pública. Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), as partículas afectam mais pessoas do que qualquer outro poluente. São identificadas de acordo com o seu diâmetro aerodinâmico, PM_{10} ou $PM_{2,5}$ sendo que as últimas são mais perigosas, uma vez que, quando inaladas, podem atingir as regiões periféricas dos bronquíolos e interferir com a troca gasosas dentro dos pulmões [OMS, 2011]. O tamanho das partículas é um parâmetro importante, pois está directamente relacionado com o local de deposição no sistema respiratório [Slezakova *et al.*, 2009].

A composição do $PM_{2,5}$ pode variar significativamente de acordo com a sua origem e, é provável que partículas de diferentes origens possam ter diferentes toxicidades [Thurston *et al.*, 2011]. Associado a estas partículas encontra-se um amplo espectro de doenças agudas e crónicas, como é exemplo o cancro do pulmão e doenças cardiopulmonares. Estudos epidemiológicos revelam que existe uma associação entre a exposição de indivíduos a ambientes que contenham uma quantidade significativa de material particulado e o aumento da mortalidade, particularmente para pessoas que apresentem doenças respiratórias ou cardiovasculares [Gilli *et al.*, 2007]. Estima-se, em todo o mundo, que cerca de 8% das mortes se devam ao cancro do pulmão, 5% estão associadas a doenças cardiopulmonares e 3% se devam a infecções respiratórias [OMS, 2011].

1.4 OBJETIVOS

A presente dissertação insere-se no projeto de investigação intitulado “Indoor Air Quality and Human Health”, que pretende avaliar vários aspetos da QAI em escolas primárias em Portugal, particularmente em escolas localizadas no centro e em ambiente suburbano na cidade de Aveiro.

O objetivo específico deste trabalho compreendeu a caracterização da composição orgânica de PM_{10} , a identificação das principais fontes interiores de poluição, e a do contributo das fontes exteriores para a composição observada no interior.

Os estudos de avaliação da QAI em escolas baseiam-se usualmente na caracterização de compostos gasosos, onde estão incluídos COVs, dióxido de nitrogénio e formaldeído, assim como de agentes biológicos (e.g. fungos e bactérias). Os PAHs, devido ao seu potencial cancerígeno, têm sido os compostos alvo de vários estudos em ambiente interior de residências, escritórios ou espaços comerciais.

Para avaliação da exposição dos alunos ao material particulado no interior das salas de aula têm sido realizados vários estudos em todo o mundo. No entanto, existe uma lacuna no que respeita à caracterização química das partículas, bem como às principais fontes de emissão para o aerossol atmosférico, quer interiores, quer exteriores.

Para além das medições usualmente efectuadas, este estudo permitiu uma caracterização orgânica pormenorizada do PM_{10} em ambiente interior e exterior de dois estabelecimentos de ensino do 1º ciclo. Tanto quanto se julga saber, este é um estudo pioneiro, uma vez que a quantificação de dezenas de compostos orgânicos, apolares e polares na fase particulada, nunca foi realizada com tanto detalhe em ambientes escolares.

PARTE II

METODOLOGIA

CAPITULO II

METODOLOGIA

Neste capítulo faz-se uma breve caracterização da área de estudo, bem como a descrição das metodologias de amostragem e de análise utilizadas.

2.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O Município de Aveiro é constituído por 14 freguesias, ocupa uma área de 199.90 km² e tem uma população de 73300 habitantes, aproximadamente [cm-aveiro]. A avaliação foi realizada em duas escolas situadas em áreas diferentes da cidade. A Figura 1 mostra a localização das Escolas Básicas nº 1 da Glória e nº 1 das Barrocas, respetivamente.



Figura 1: Localização da Escola Básica da Glória (1) e da Escola Básica das Barrocas (2).

[Fonte: Google Maps]

A Escola 1 (centro da cidade) está situada na Rua Gustavo Ferreira Pinto Basto, na freguesia da Glória, num espaço amplo, inserida numa das zonas mais movimentadas da cidade. É ladeada a norte pelo Museu de Aveiro e Sé Catedral e a sul pelo Parque da Cidade, Hospital e Universidade. À sua frente fica a avenida Santa Joana que é uma das principais vias de acesso à entrada e saída da cidade. A Escola 2 (suburbana) fica localizada na zona das Barrocas, dentro dos limites da freguesia de Vera Cruz, na Rua dos Andoeiros, numa zona predominantemente rural. Está envolta de espaços verdes destinados à agricultura e outros deixados ao abandono. O tráfego automóvel é reduzido, verificando-se que a maior afluência de automóveis varia em consonância com os

horários de início e fim de aulas. Na sua proximidade existe uma autoestrada e um conjunto de armazéns, sendo que dois deles funcionam como oficinas de pintura e reparação de veículos.

2.2 AMOSTRAGEM

Para a consecução dos objetivos propostos inicialmente, procedeu-se, numa primeira etapa, à recolha de amostras em cada uma das escolas designadas. O período de amostragem decorreu de Segunda a Domingo, tendo uma duração de aproximadamente duas semanas em cada um dos estabelecimentos de ensino. Na Escola Básica nº1 da Glória foi realizada de 14 de Abril a 29 de Abril de 2010 e na Escola Básica nº1 das Barrocas foi realizada de 17 de Maio a 8 de Junho de 2010¹.

Em ambas as escolas foram recolhidas amostras no interior e exterior do edifício, sendo que para o ambiente interior foi selecionada uma sala para a realização da amostragem. Na Escola Básica nº1 da Glória foi escolhida uma turma do 3º ano composta por 25 alunos. A sala estava localizada no segundo piso e apresentava como características uma área de 51 m² e um volume de 166 m³. Continha um quadro negro de giz, um quadro branco de canetas de acetato e as janelas eram de madeira. Na Escola Básica nº1 das Barrocas, a turma era composta por 24 alunos do 3º ano. A sala de aula apresentava uma área de 50 m², 175 m³ de volume e encontrava-se no segundo piso. Disponha de um quadro negro de giz, um quadro branco de acetato e janelas de alumínio.

2.2.1 PARÂMETROS DE CONFORTO e CO₂

Ao longo de toda a amostragem foram medidos parâmetros de conforto como a T, HR, CO₂ e CO. As medições foram realizadas no interior de cada uma das salas de aula recorrendo a um analisador automático portátil, Indoor Air IQ-610 Quality Probe (Gray Wolf® monitor). O analisador inclui uma sonda Pt100 para medição da temperatura, uma sonda com capacidade para medir a HR, um sensor de CO₂ e um sensor de CO. As medições são apresentadas em tempo real, o que permite o *download* dos dados registados para o software WolfSense® para posterior análise. O equipamento apresenta um certificado de calibração de fábrica, a qual é verificada com *kits* de calibração adequados, antes de cada utilização [Pegas *et al.*, 2011].

¹ Amostragem realizada no âmbito da tese de mestrado realizada por Silva, 2010.

2.2.2 PM₁₀

Para a recolha do material particulado em suspensão foram montados dois pares de sistemas, simultaneamente no interior e exterior. As amostras foram recolhidas em filtros de fibra de quartzo Whatman com um diâmetro de 4.7 cm, previamente calcinados e pesados. Utilizaram-se amostradores de baixo caudal. O sistema de amostragem era constituído por uma cabeça Gent com diâmetro de corte de 10 µm, munida de um porta-filtros, um contador de gás seco (DGS) e uma bomba de vácuo (Figura 2).

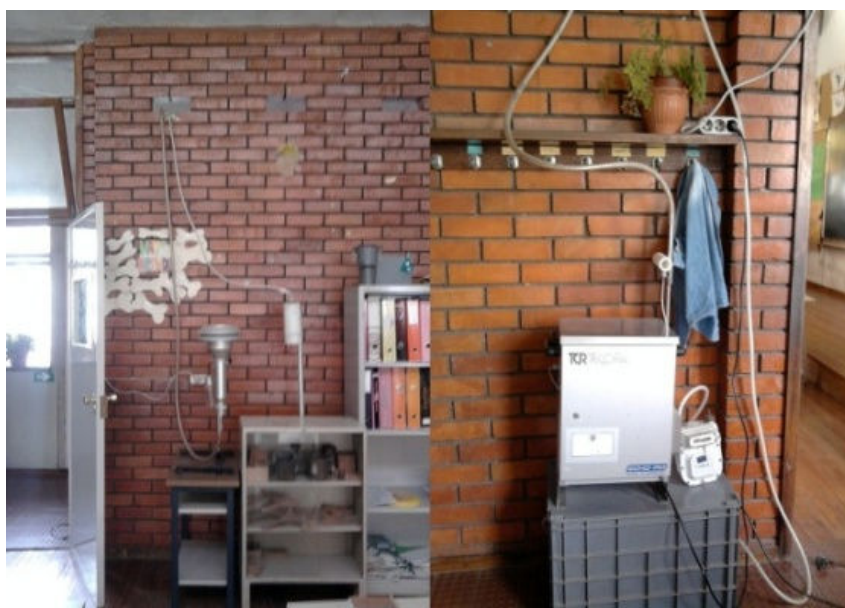


Figura 2: Montagem do sistema de amostragem de PM₁₀ na Escola nº1 da Glória.

[Fonte: Silva, 2010]

No decorrer da amostragem, os filtros eram recolhidos todas as manhãs antes do início das aulas sendo substituídos por filtros novos, com amostragens de 24 horas. Ao fim de semana, a amostragem era realizada continuamente durante 48 horas. Depois de recolhidos, os filtros eram colocados em caixas de Petri tratadas com solução cromo-sulfúrica para eliminação de matéria orgânica aderente. Depois de transportados para o laboratório, os filtros eram colocados num exsicador para que o peso estabilizasse. Após 24-48 horas de estabilização, foram devidamente pesados, com uma balança de precisão $\pm 0.5 \mu\text{g}$ (Sartorius M5P) de modo a registar-se a massa depois da colheita e armazenados no congelador até análise química.

No ambiente exterior, o sistema utilizado foi semelhante ao do interior (Figura 3).



Figura 3: Montagem efectuada no exterior da Escola Básica da Glória [Fonte: Silva, 2010].

No exterior, a cabeça do Gent encontrava-se protegida na parte superior por um balde de plástico para proteção contra intempéries. Na escola do centro da cidade, os equipamentos de amostragem foram colocados em cima de um contentor existente no local. Em ambas as escolas foi utilizado o mesmo equipamento de amostragem.

2.3 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS E ANÁLISE

2.3.1 EXTRAÇÃO E FRACIONAMENTO

Numa primeira fase, para cada um dos estabelecimentos de ensino foram agrupados todos os filtros correspondentes aos mesmos dias da semana. Este procedimento foi efetuado para garantir que as concentrações nos extratos orgânicos estivessem acima dos limites de deteção do GC/MS. Posteriormente, foram colocados num balão de 500 mL com 300 mL de diclorometano (Fisher Scientific) por 24 h, recorrendo à extração por refluxo. Após filtração do extracto, a cada filtro foi acrescentado 25 mL de Metanol (Fisher Scientific) para subsequente extração em banho de ultra-som por 10 minutos, repetindo-se três vezes. Todos os extratos foram combinados, concentrados em vácuo com recurso a um evaporador rotativo, e posteriormente secos sob uma corrente de azoto (N_2).

Os extratos orgânicos foram separados em cinco frações diferentes por cromatografia com sílica gel (230–400 mesh, 60 Å Merck Grade 9385) e vários solventes (Merck SupraSolv®) de polaridade crescente para eluir diferentes classes de compostos. A fração 1 diz respeito aos hidrocarbonetos alifáticos e o solvente utilizado foi *n*-hexano (15 mL). Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, PAHs, que compõem a fração 2 foram eluídos com uma mistura binária de *n*-hexano (9.6 mL) e tolueno (5.4 mL), com uma pequena quantidade de metanol para facilitar a evaporação. Fazem parte da fração 3 os compostos carbonílicos eluídos pelo *n*-hexano (7.5 mL) e diclorometano (7.5 mL). A fração 4, composta por álcoois, esteróis e compostos fenólicos, resulta da adição de *n*-hexano (12 mL) e acetato de etilo (8 mL). A adição 30 mL de uma solução de ácido fórmico puro em metanol (4% v/v) origina a fração 5, constituída por ácidos gordos e açúcares. Após cada eluição, as diferentes frações foram concentradas a vácuo e secas por uma corrente de N₂ [Alves *et al.*, 2011].

2.3.2 ANÁLISE DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DO PM₁₀ EM GC/MS

A injeção das amostras de cada fração foi precedida pela injeção de misturas de padrões de calibração. Um padrão de calibração é uma solução que contém o conjunto de compostos conhecidos que se quer analisar mais um ou dois padrões internos, cujo tempo de retenção é conhecido, bem como o respectivo espectro de massas. Para cada um dos compostos foi calculado o correspondente Fator de Resposta (FR), Equação 1.

$$FR = \frac{MI_{PI} \times A_C}{MI_C \times A_{PI}} \quad \textbf{Equação (1)}$$

O parâmetro MI_{PI} corresponde à massa injectada do padrão interno, MI_C à massa injectada do composto, A_C diz respeito à área do composto e A_{PI} à área do padrão interno.

Depois de calibrado o GC/MS equipado com uma coluna capilar (SRB™- 5MTS, 60m x 0.25mm x 0.25 µm), procedeu-se à injeção das amostras fracionadas. As amostras das frações 4 e 5 foram injetadas com tretacosano D₅₀ (Sigma-Aldrich) e 1-clorohexadecano (Merck) como padrões internos, ao passo que na fração 1 se utilizou o clorododecano e cloro-hexadecano. No que respeita à fração 2, PAHs, foi utilizada uma mistura de padrões internos contendo seis compostos deuterados: 1,4-diclorobenzeno D₄, naftaleno-D₈, acenafteno-D₁₀, D₁₀ fenantreno, criseno-D₁₂ e perileno-D₁₂ (Sigma-Aldrich) [Alves *et al.*, 2011].

Os extratos fracionados que incluem compostos de baixa volatilidade e elevada polaridade, tais como álcoois, ácidos e açúcares, foram derivatizados para trimetilsilil éteres com N,O-

bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) e trimetilclorosilano (BSTFA+TMCS, 99:1, Sulpeco), antes de cada injeção. A identificação de compostos baseou-se na comparação dos espectros de massa com a calibração previamente feita e com as bibliotecas Wiley e NIST. Depois de identificados, procedeu-se à integração dos picos de modo a obter-se a respectiva área que reflete a quantidade relativa do composto na amostra.

Para o cálculo da concentração foi necessário numa primeira fase calcular a massa do composto presente em 1 µL injetado. A massa do composto é dada pela Equação 2.

$$\text{Massa Composto} \left[\frac{\text{ng}}{\mu\text{L}} \right] = \frac{A_C \times MI_{PI}}{FR \times A_{PI}} \quad \text{Equação (2)}$$

Para os compostos que não apresentam disponíveis padrões autênticos, o FR foi calculado tendo por base uma média dos fatores de resposta da série homóloga ou a partir de compostos que apresentem uma estrutura química e tempo de retenção semelhantes.

Numa segunda fase, foi necessário corrigir a massa do composto (Equação 3) calculado para o volume de diluição no *vial* inicial. O volume inicial corresponde a 25 µL, dos quais apenas se injetou 1 µL..

$$\text{Massa Corrigida} \left[\frac{\text{ng}}{\mu\text{L}} \right] = \text{Massa Composto} \times 25 \mu\text{L} \quad \text{Equação (3)}$$

Depois de efectuados os cálculos preliminares, calculou-se a concentração de cada composto na amostra, Equação 4.

$$\text{Concentração} = \frac{\text{Massa Corrigida}}{\text{Volume}} \quad \text{Equação (4)}$$

O denominador corresponde ao volume de ar amostrado em cada estabelecimento de ensino. A Tabela 1 resume os volumes amostrados no interior e exterior das suas escolas.

Tabela 1: Volumes amostrados (m³) no interior e exterior dos dois estabelecimentos de ensino.

	DIAS DA SEMANA					
	SEGUNDA	TERÇA	QUARTA	QUINTA	SEXTA	SÁBADO DOMINGO
INTERIOR BARROCAS	62,3	69,2	48,6	47,9	50,49	91,7
EXTERIOR BARROCAS	46,8	68,5	20,11	31,4	32,8	67,6
INTERIOR GLÓRIA	34,1	34,1	51,5	51,3	40,66	62,3
EXTERIOR GLÓRIA	41,7	41,1	62,0	62,0	49,0	73,7

PARTE III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os principais resultados deste estudo. Foram identificados e quantificados aproximadamente 270 compostos orgânicos individuais que incluem compostos alifáticos, PAHs, carbo-hidratos, ftalatos, compostos fenólicos, terpenóides, diterpenóides, titerpenóides, esteróis, di-ácidos e hidroxi/oxo/oxi ácidos.

3.1 PARÂMETROS DE CONFORTO E CO₂

Os parâmetros de conforto e CO₂ obtidos por Silva (2010) demonstram que as temperaturas médias horárias observadas no interior das salas de aula durante o período de ocupação (9h-18h) são semelhantes para os dois estabelecimentos de ensino. Na escola do centro da cidade, os valores médios obtidos foram de 23.0 ± 0.6 °C e na escola das Barrocas foram de 23.0 ± 0.5 °C. Os valores estipulados pelo ASHRAE, para a temperatura, variam entre os 20-23°C para a estação do verão e os 23-26°C para o inverno. Comparando os valores médios obtidos com os valores estabelecidos, pode concluir-se que a temperatura não se afigura como uma fonte problemática para os ocupantes dos dois estabelecimentos de ensino.

Relativamente à HR, os valores obtidos no presente estudo foram de $57 \pm 2\%$ e de $46 \pm 3\%$, respetivamente para a escola da Glória e Barrocas. Os valores definidos pelo ASHRAE variam entre 30 e 60 %. Os valores obtidos para os dois estabelecimentos de ensino enquadram-se nos valores estipulados.

As concentrações de CO₂ são frequentemente utilizadas como indicadores da qualidade da ventilação [Lee e Chang, 2000]. A Figura 4 representa a variação dos níveis de CO₂ durante o período de ocupação para ambos os estabelecimentos de ensino.

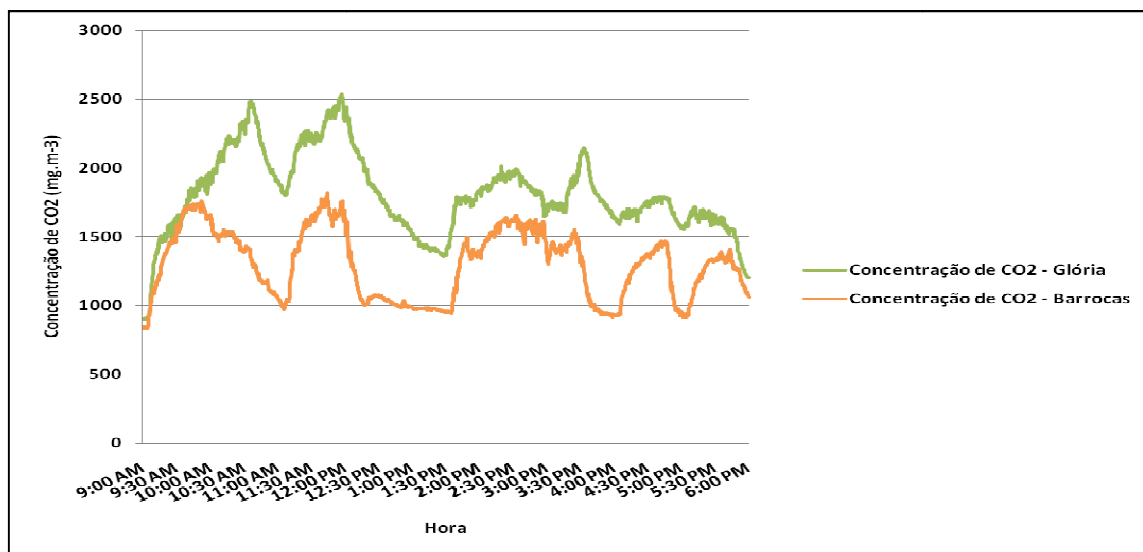


Figura 4: Variação dos níveis de CO₂ no interior da escola da Glória e no interior da escola das Barrocas ao longo de um período típico de ocupação [Fonte: Silva, 2010].

O Regulamento dos Sistemas Energéticos de Climatização de Edifícios estabelece 1800 mg/m³ como valor máximo aceitável (VMA) para concentrações de CO₂ no interior de edifícios. Durante o período de ocupação, o valor médio da concentração de CO₂ foi de 1738.2 ± 328.5 mg/m³ para a escola do centro da cidade, e de 1264.8 ± 196.7 mg/m³ para a escola suburbana. A Figura 4 permite concluir que o VMA é excedido várias vezes ao longo do dia, em ambos os estabelecimentos, denotando taxas de ventilação deficientes que consequentemente podem ser prejudiciais para o desempenho escolar das crianças.

3.2 SÉRIES DE COMPOSTOS HOMÓLOGOS

As concentrações dos compostos alifáticos identificados neste estudo encontram-se na Tabela 2 (*n*-alcanos e *n*-alcenos) e Tabela 3 (*n*-alcanóis e ácidos *n*-alcanóicos).

Os *n*-alcanos presentes na atmosfera resultam de diferentes fontes. As fontes antropogénicas incluem a combustão de combustíveis fósseis e de biomassa. Das fontes biogénicas resultam partículas de ceras epicuticulares das plantas, pólen, microrganismos e insectos [Rogge *et al.*, 1993a].

A distribuição relativa dos diversos homólogos *n*-alcanos de diferentes massas moleculares fornece informações sobre possíveis fontes. Os alcanos de maior massa molecular são originários

de processos biossintéticos, que produzem homólogos entre o C_{20} a C_{40} . As ceras vegetais das plantas apresentam predominância de homólogos com número ímpar de carbonos, sendo os homólogos C_{29} , C_{31} e C_{33} os mais abundantes [Rogge *et al.*, 1993a]. Rogge *et al.* (1993b) verificaram que a distribuição do número de carbonos para os *n*-alcanos, resultantes de veículos automóveis, apresenta homólogos nas gamas C_{20} - C_{22} e C_{24} - C_{27} , com predominância dos homólogos com número par de carbonos. Alcanos que apresentam homólogos inferiores a C_{20} são essencialmente associados à presença de microrganismos, pólen, insectos e outros materiais biológicos.

Tabela 3: Concentrações de alcanóis e ácidos *n*-alcanóicos e parâmetros diagnósticos.

Glória													Barrocas																																
Interior													Exterior						Interior						Exterior																				
	Seg.	Ter.	Qua.	Qui.	Sex.	Sáb	Dom	Seg.	Ter.	Qua.	Qui.	Sex.	Sáb	Dom	Seg.	Ter.	Qua.	Qui.	Sex.	Sáb	Dom	Seg.	Ter.	Qua.	Qui.	Sex.	Sáb	Dom																	
Alcanóis _{Total}	683	579	406	465	558	181		219	1616	120	170	259	95		295	428	516	558	596	280		212	198	147	184	183	144																		
CPI	5,89	5,41	2,95	3,21	4,49	4,52		3,60	6,85	11,5	11,5	11,6	8,55		3,33	5,80	7,91	8,79	6,07	7,12		11,2	9,56	40,9	11,4	13,7	2,24																		
CPI médio	4,41						8,97						6,51						14,8																										
C _{máx}	C ₁₈	C ₁₈	C ₁₈	C ₁₈	C ₁₈	C ₁₈		C ₁₈	C ₁₈	C ₁₈	C ₁₈	C ₁₈	C ₁₈		C ₁₈	C ₁₈	C ₁₈	C ₁₈	C ₁₈	C ₁₈		C ₁₈	C ₁₈	C ₁₈	C ₁₈	C ₁₈	C ₁₈																		
Homólogos	C ₁₀ -C ₂₁																																												
Int/Ext	3,11	0,358	3,38	2,73	2,16	1,90																							1,39	2,16	3,51	3,03	3,26	1,95											
Int/Ext (média)							2,27																						2,55																
Ac. Alcanóicos _{Total}	660	604	315	1174	459	380		500	404	348	266	365	211		482	240	452	325	1757	113		272	301	291	278	327	87,0																		
CPI	2,82	1,71	4,63	12,4	6,16	3,26		12,4	3,34	5,57	4,09	8,71	4,04		1,72	1,60	2,26	3,20	2,79	2,13		3,94	5,52	3,31	1,87	1,45	2,68																		
CPI médio	5,18						6,37						2,28						3,13																										
C _{máx}	C ₁₆	C ₁₆	C ₁₆	C ₁₆	C ₁₆	C ₁₆		C ₁₈	C ₁₆	C ₁₆	C ₁₆	C ₁₆	C ₁₆		C ₂₄	C ₂₄	C ₂₄	C ₁₂	C ₁₂	C ₁₂		C ₁₆	C ₁₆	C ₁₆	C ₁₄	C ₁₄	C ₁₄																		
Homólogos	C ₆ -C ₂₈																																												
Int/Ext	1,32	1,49	0,903	4,41	1,26	1,80																							1,77	0,798	1,55	1,17	5,38	1,31											
Int/Ext (média)							1,87																						2,00																

A distribuição de *n*-alcanos nas partículas atmosféricas varia de C₁₆ a C₃₃, demonstrando a sua origem mista, com entrada de material biogénico e antropogénico. A concentração máxima, C_{máx}, para a série homóloga dos *n*-alcanos varia entre os carbonos 21, 28 e 29 para a escola da Glória e 26, 28 e 29 para as Barrocas, com predominância do 29 para os dois estabelecimentos de ensino (Tabela 2).

A série de *n*-alcenos englobou os homólogos C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₃ e C₃₀ (Tabela 2). Os alcenos, não são componentes importantes em ceras vegetais. São formados pela desidratação térmica de *n*-alcanóis e em menor grau pela oxidação de *n*-alcanos durante a combustão incompleta [Abas *et al.*, 1995; Oros *et al.*, 2006].

Os *n*-alcanóis e ácidos *n*-alcanóicos, que apresentam C_{máx} para o homólogo com 24 carbonos ou para homólogos superiores, indicam uma contribuição considerável de ceras epiculares das plantas superiores terrestres, enquanto compostos com C_{máx} nos carbonos inferiores a 20 podem ser atribuídos a fontes microbianas [Oliveira *et al.*, 2007]. A série homóloga dos *n*-alcanóis variou de C₁₀ a C₂₁, exibindo uma forte predominância no carbono 18, sendo atribuída a fontes microbianas. Para os ácidos *n*-alcanóicos, a série homóloga variou de C₆ a C₂₈ com C_{máx} nos carbonos 12, 14, 16, 18 e 24 destacando-se o homólogo C₁₆ na escola da Glória. Nas Barrocas, evidenciam-se os homólogos C₁₂ e C₂₄ no interior e o C₁₄ e C₁₆ no exterior. Na escola da Glória, os ácidos *n*-alcanóicos são sobretudo de origem microbiana. Já na escola das Barrocas, a presença do homólogo C₂₄, no interior, indica uma contribuição de ceras epiculares das plantas evidenciada em determinados dias da semana (Tabela 3). As fontes microbianas também estão presentes uma vez que no exterior há a predominância dos homólogos C₁₄ e C₁₆.

O índice de preferência de carbono, IPC, permite avaliar a origem (antropogénica ou biogénica) do material particulado analisado. O IPC é dado pela Equação 5, para *n*-alcanos e Equação 6 para *n*-alcanóis e ácidos *n*-alcanóicos.

$$IPC = \frac{\sum \text{nº impar de carbonos}}{\sum \text{nº par de carbonos}} \quad \text{Equação (5)}$$

$$IPC = \frac{\sum \text{nºpar de carbonos}}{\sum \text{nº impar de carbonos}} \quad \text{Equação (6)}$$

Em ambientes urbanos, onde predominam as emissões veiculares, os valores de IPC variam tipicamente entre 1 e 2 (fontes antropogénicas). Em ambientes com características rurais, devido à contribuição de fontes biogénicas, os valores de IPC são superiores a 2 [Vicente *et al.*, 2011].

Os valores de IPC (Figura 5 e 6), para os *n*-alcanóis e ácidos *n*-alcanóicos, são superiores a 2 para ambas as escolas.

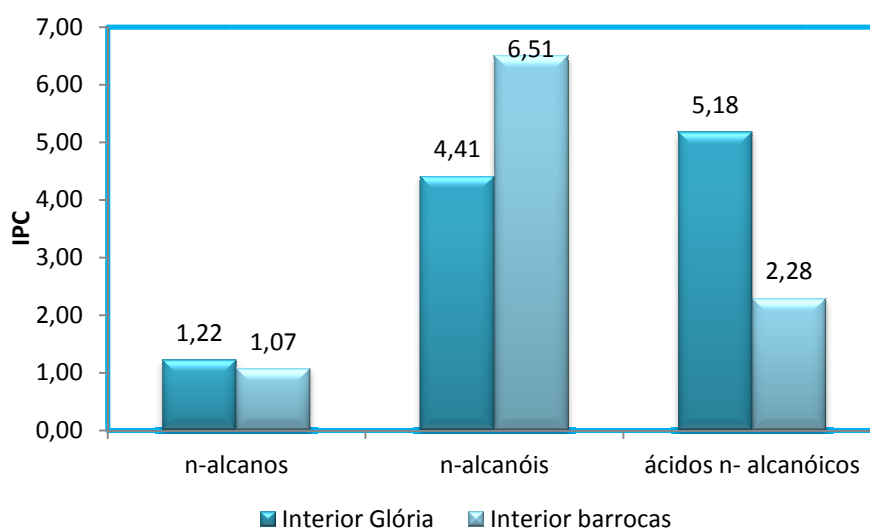


Figura 5: Valores médios de IPC para o Interior das escolas da Glória e Barrocas.

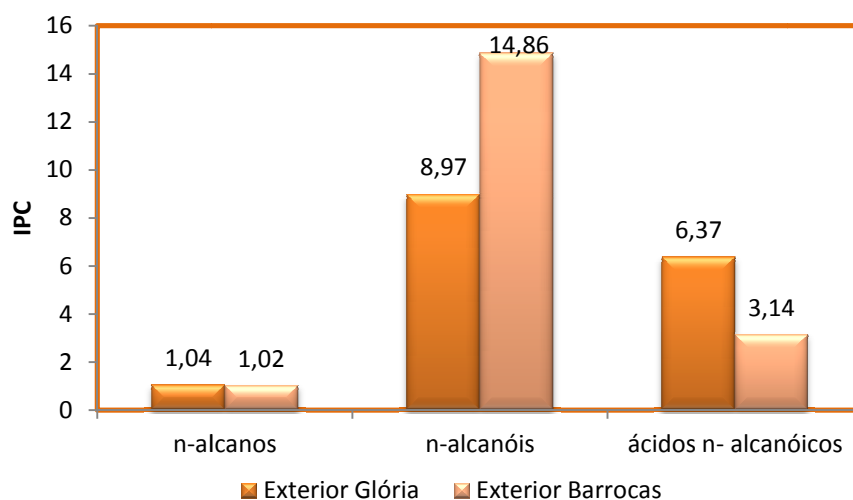


Figura 6: Valores médios de IPC para o Exterior das escolas da Glória e Barrocas.

Estes valores refletem a forte contribuição de material biogénico no material particulado. Os *n*-alcanóis, tanto para ambiente exterior como interior, apresentam valores de IPC superiores na escola das Barrocas, facto que pode ser confirmado pelo ambiente envolvente que é predominantemente rural. No que respeita aos *n*-alcanos os valores de IPC (Figura 5 e 6), para ambas as escolas, são próximos de 1, o que indica contribuição de emissões veiculares. A proximidade de uma autoestrada, junto à escola das Barrocas e a localização da escola da Glória numa zona de intenso tráfego automóvel justificam os valores de IPC para os *n*-alcanos.

3.3 HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) representam a classe orgânica mais investigada, por serem considerados cancerígenos e/ou mutagénicos [Alves, 2008].

As concentrações médias de PAHs observadas na escola das Barrocas (suburbano) e da Glória (centro da cidade) são ilustradas pelas Figuras 7 e 8, respetivamente.

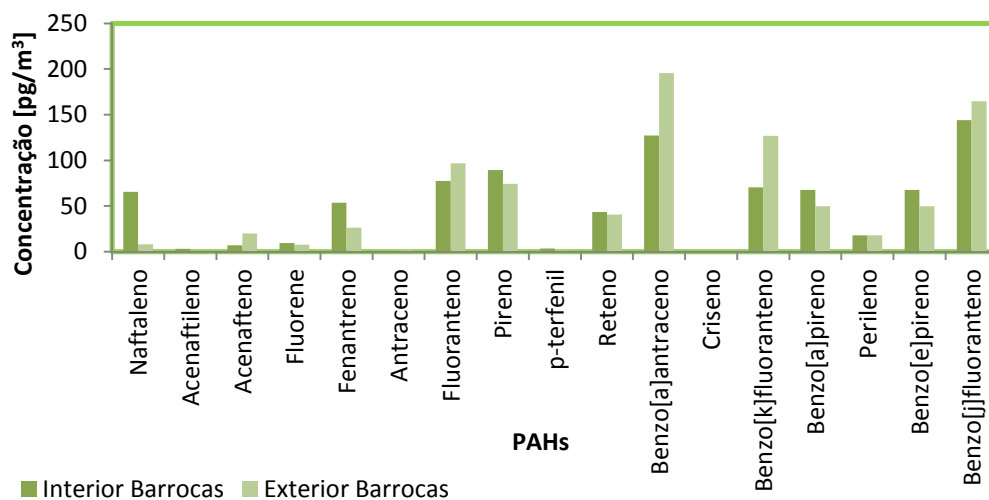


Figura 7: Concentrações médias de PAHs no interior e exterior da Escola das Barrocas.

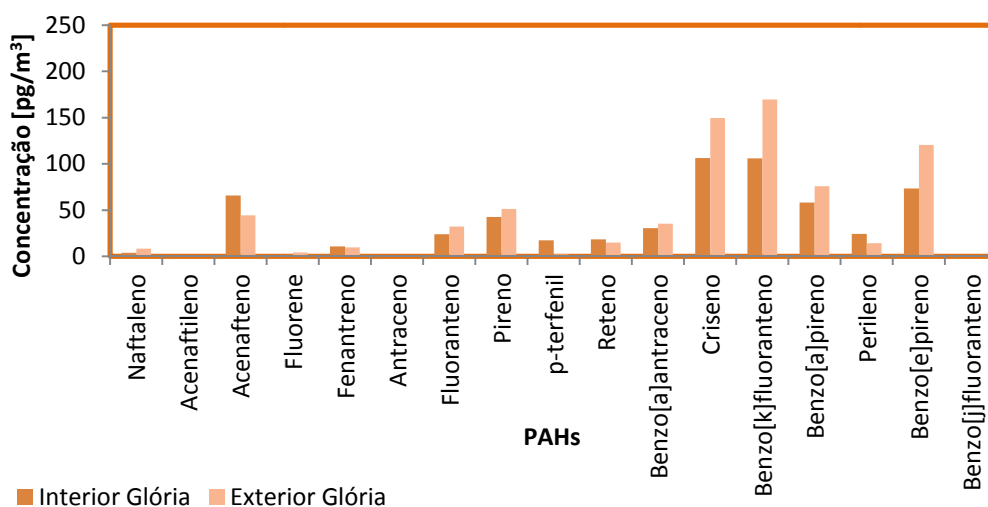


Figura 8: Concentrações médias de PAHs no interior e exterior da Escola da Glória.

O criseno, chy, e o benzo[k]fluoranteno, BkF, foram os principais PAHs presentes no exterior e interior na Escola da Glória, apresentando concentrações médias de 106 pg/m^3 e de 170 pg/m^3 , respetivamente. Nas Barrocas, os PAHs que mais se destacaram foram o benzo[j]fluoranteno, BjF, e o benzo[a]antraceno, BaA, com concentrações médias de 144 pg/m^3 e 196 pg/m^3 , respetivamente.

A Figura 9 mostra as concentrações médias totais obtidas para os PAHs em cada uma das escolas.

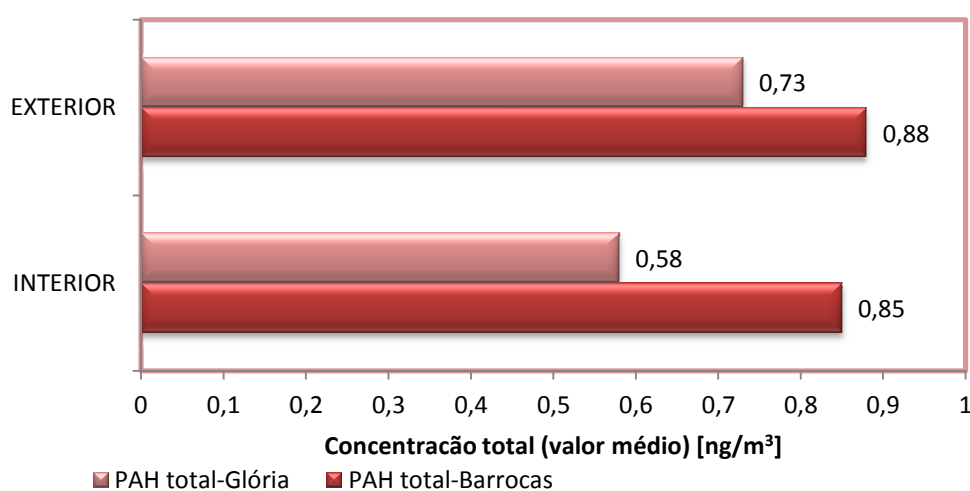


Figura 9: Concentrações médias $[\text{pg/m}^3]$ totais dos PAHs.

As concentrações obtidas para os PAHs são superiores na escola das Barrocas, tanto para o interior com exterior, apresentando valores médios de 0.85 ng/m³ e 0.88 ng/m³, respetivamente.

A queima de combustíveis fósseis é a principal atividade antrópica responsável pelo incremento dos níveis de PAHs na atmosfera urbana [Alves, 2008]. A influência das emissões resultantes de processos de combustão industriais poderá ter contribuído para a detecção de concentrações superiores na escola das Barrocas.

O benzo[a]pireno, BaP, é utilizado como marcador do potencial cancerígeno associado a uma mistura de PAHs. A dose equivalente de BaP para cada PAH, BaPE, é calculada pela multiplicação de cada componente na mistura pelo respetivo fator de potência equivalente [Alves, 2008].

$$BaPE = BaA \times 0,06 + BFs \times 0,07 + BaP \times 1 + DBA \times 0,6 + IcdP \times 0,08 \quad \text{Equação (7)}$$

onde:

BaA - Benzo[a]antraceno

BFs - Soma de todos os benzo[fluor]antenos

BaP – Benzo[a]pireno

DBA – Dibenzo[a,h]antraceno

IcdP – Indeno[1,2,3-cd-pireno]

A Figura 10 ilustra as concentrações de BaPE obtidas pela Equação 7.

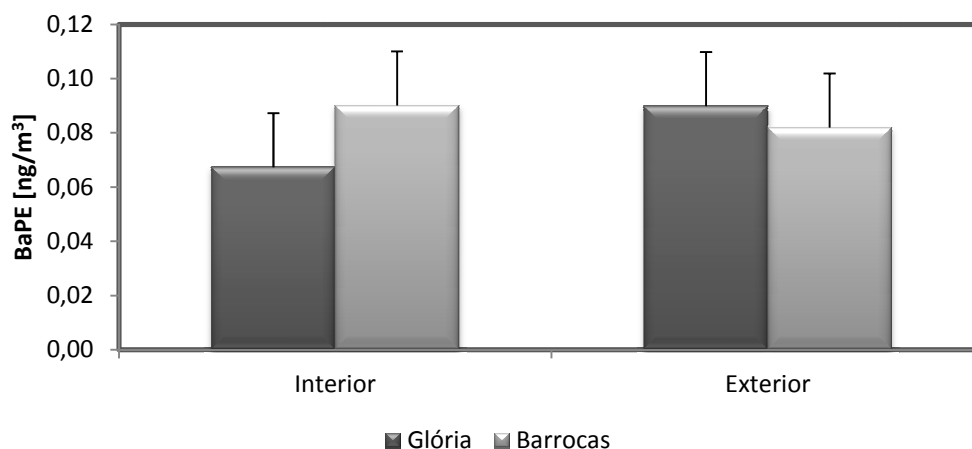


Figura 10: Concentrações médias de benz[a]pireno equivalente.

As concentrações obtidas para o BaPE foram inferiores ao valor limite aconselhado pela Organização Mundial de Saúde de 1 ng/m^3 , para os dois estabelecimentos de ensino. De um modo geral, as concentrações exteriores são superiores às interiores. Verifica-se, no entanto, uma concentração mais elevada no interior da escola suburbana em relação à escola da Glória. As concentrações de BaPE calculados estão dentro dos níveis reportados para os EUA e Europa [Callén *et al.*, 2011; Jung *et al.*, 2010].

Os rácios de concentração entre PAHs diferentes permitem uma avaliação dos processos que afetam a sua composição [Pio *et al.*, 2001].

A Tabela 4 apresenta os rácios obtidos entre o benzo[e]pireno e a soma de benzo[e]pireno com benzo[a]pireno ($\text{BeP}/(\text{BeP}+\text{BaP})$), bem como os rácios entre o fluoranteno e a soma do fluoranteno com o pireno ($\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Py})$).

Tabela 4: Rácios de PAHs

	Glória		Barrocas	
	Interior	Exterior	Interior	Exterior
BeP/(BeP+BaP)	0,562±0,059	0,616±0,020	0,500±0,000	0,500±0,000
Flu/(Flu+Py)	0,344±0,171	0,382±0,028	0,511±0,242	0,634±0,272

Segundo Callén *et al.* (2011), uma relação de $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Py})$ entre 0,4 e 0,5 é característica de emissões de veículos.

A relação de $\text{BeP}/(\text{BeP}+\text{BaP})$ pode ser afectada pela forte reactividade do BaP na atmosfera e pode ser considerado como um índice do envelhecimento de partículas. O BaP é facilmente decomposto pela luz e oxidantes. Valores entre 0,49-0,69 significam a emissão fresca de PAHs e a ocorrência de pouco processamento atmosférico dessas emissões [Bi *et al.*, 2003].

3.4 TRAÇADORES MOLECULARES

A avaliação das contribuições biogénicas e antropogénicas para o aerossol atmosférico é muitas vezes feita através da pesquisa de marcadores moleculares, que incluem compostos orgânicos que são de origem específica, reagem lentamente na atmosfera e não mudam para a fase gasosa durante o transporte [Alves, 2008].

Este subcapítulo reúne alguns marcadores moleculares facilmente identificados pela sua origem: veículos automóveis, queima biomassa, confeção de alimentos/restauração, plásticos e bactérias e fungos.

3.4.1 VEÍCULOS AUTOMÓVEIS

Os veículos automóveis são responsáveis por uma grande parte das partículas inaláveis presentes na atmosfera em áreas urbanas. Os hopanos têm sido apontados como marcadores da queima de combustíveis fósseis [Rogge *et al.*, 1993b]. Foram detetados nas amostras de ambos os estabelecimentos de ensino.

As Figuras 11 e 12 representam a variação da concentração de hopanos nos dias da semana e fim de semana em ambiente interior e exterior para a escola da Glória e das Barrocas, respetivamente.

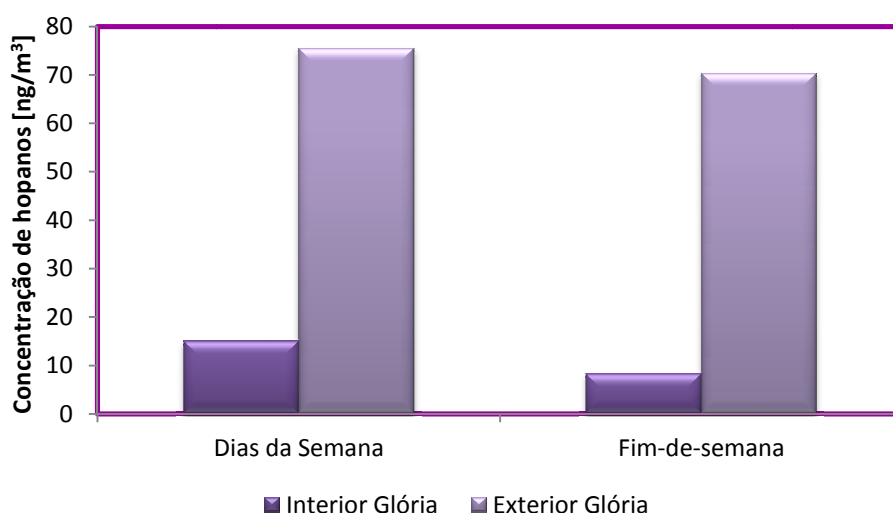


Figura 11: Concentração de hopanos na escola da Glória.

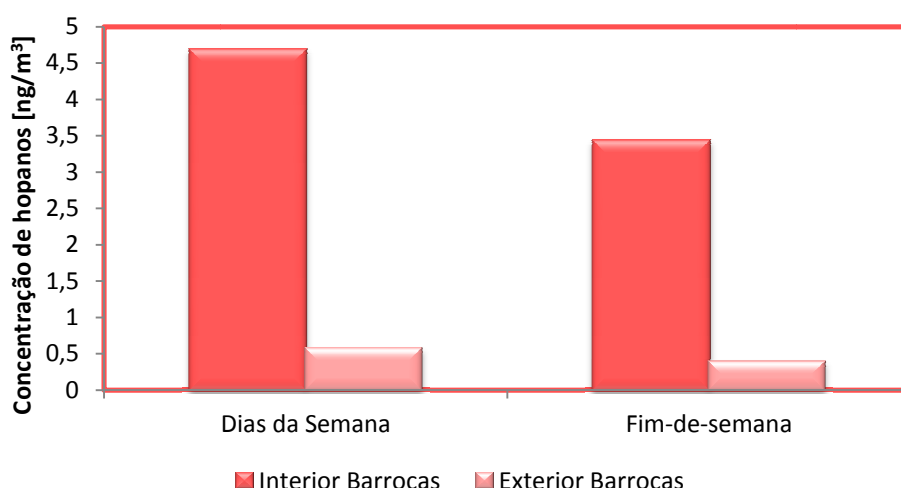


Figura 12: Concentração de hopanos na escola das Barrocas.

Na Glória, verificam-se concentrações de hopanos superiores no exterior da escola, atingindo um máximo de 76 ng/m^3 nos dias da semana e 70 ng/m^3 no fim de semana. Nas Barrocas as concentrações máximas verificam-se no interior da escola com 5 ng/m^3 e 3 ng/m^3 , respetivamente, nos dias da semana e fim de semana. As concentrações da escola do centro da cidade são muito superiores às da escola suburbana.

Como marcadores de queima de combustíveis fósseis, os hopanos, surgem associados às emissões de veículos automóveis. A escola da Glória fica situada numa das principais vias de acesso à cidade, verificando-se tráfego automóvel intenso e continuado ao longo de toda a semana, o que pode explicar as concentrações elevadas deste composto neste estabelecimento de ensino. A proximidade a uma autoestrada, bem como a armazéns destinados à reparação e pinturas de automóveis contribui para as concentrações de hopanos nesta escola. As características da escola suburbana também podem explicar os níveis de concentrações interiores. O facto do edifício da escola ser novo e as salas apresentarem janelas de alumínio, favorece a acumulação de partículas no seu interior, funcionando como melhor isolamento em comparação com as janelas de madeira da escola da Glória.

3.4.2 QUEIMA DE BIOMASSA

Os esteróis e terpenóides, constituintes típicos de plantas [Gonçalves *et al.*, 2011], são alguns dos biomarcadores identificados neste estudo.

A concentração média individual de cada esteróide presente em ambas as escolas é ilustrada pelas Figuras 13 e 14, interior e exterior respetivamente.

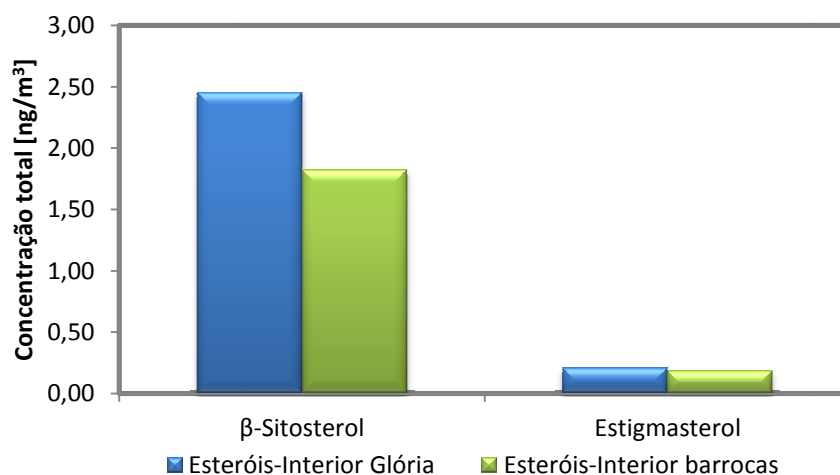


Figura 13: Concentrações médias de esteróis no interior da escola da Glória e Barrocas.

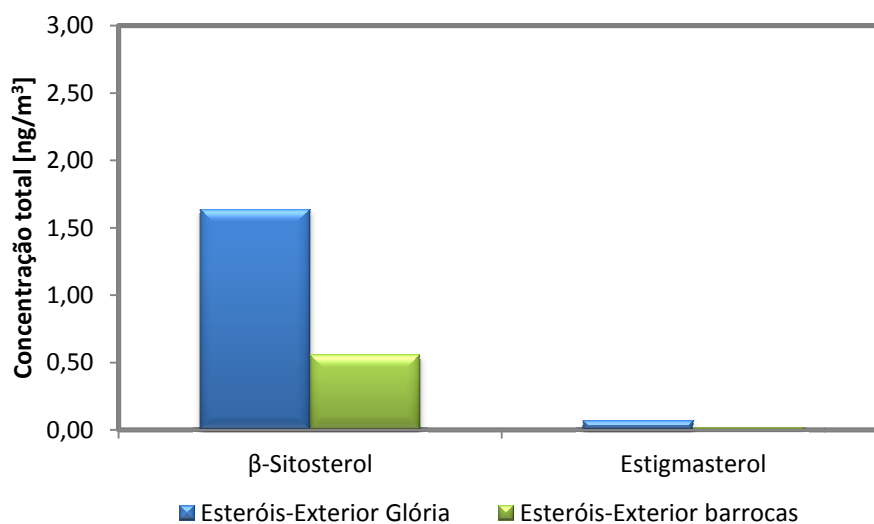


Figura 14: Concentrações médias de esteróis no exterior da escola da Glória e Barrocas.

O estigmasterol e o β -sitosterol são compostos presentes nos tecidos das plantas superiores [Zang *et al.*, 2007]. Num estudo de caracterização química das emissões de queima de biomassa, Gonçalves *et al.* (2011) observaram concentrações mais elevadas de β -sitosterol em relação ao

estigmasterol em fumo de relva, palha de trigo e palha de cereais. Embora a emissão de β -sitosterol esteja associada à queima de biomassa, foi também observada na culinária chinesa [He *et al.*, 2004; Zang *et al.*, 2007]. A presença de restaurantes na proximidade das escolas, bem como as queimas agrícolas podem estar associadas à emissão deste tipo de compostos.

Os terpenóides são componentes importantes das mucilagens de muitas plantas superiores, principalmente de árvores de folha caduca [Gonçalves *et al.*, 2011]. Neste estudo, o principal terpenóide identificado foi o isopulegol, apresentando concentrações médias de 0.10 ng/m³ e 0.28 ng/m³ na escola da Glória interior e exterior e 0.10 ng/m³ e 0.06 ng/m³ no interior e exterior das Barrocas.

Tabela 5: Concentração média de diterpenóides presentes em ambas as escolas.

Diterpenóides (ng/m ³)	Glória		Barrocas	
	Interior	Exterior	Interior	Exterior
Ácido isopirâmico	<Ld	3,51	22,7	3,96
Ácido abiético	9,09	20,4	9,06	17,3
Ácido desidroabiético	15,3	13,4	334	17,1

Ld – limite de detecção

Entre os diterpenóides, ou ácidos resínicos (Tabela 5), o ácido desidroabiético foi o composto que apresentou maior concentração na atmosfera, ultrapassando os 300 ng/m³ no interior da escola das Barrocas. O ácido desidroabiético tem sido usado como indicador de origem biogénica para resinas de coníferas, quer diretamente para o aerossol, quer da combustão da madeira [Pio *et al.*, 2011]. A presença de ácidos de resina no ar interior indica infiltração do ambiente exterior. Estes valores também podem ser justificados pela proximidade de carpintarias e serralharias à escola das Barrocas, contribuindo para os níveis mais elevados neste estabelecimento.

A Tabela 6 resume as concentrações médias de triterpenóides presentes na escola da Glória e das Barrocas.

Tabela 6: Concentração média de triterpenóides presentes em ambas as escolas.

Triterpenóides (ng/m ³)	Glória		Barrocas	
	Interior	Exterior	Interior	Exterior
Colesterol	0,114	0,068	0,160	0,031
Colestan-3-ol	49,7	19,2	97,2	16,1

O colestano-3-ol é o triterpenóide que apresenta concentrações mais elevadas quer para a escola da Glória, quer para a escola das Barrocas.

A Figura 15 permite avaliar a variação das concentrações diárias de colestan-3-ol no interior e exterior de ambas as escolas.

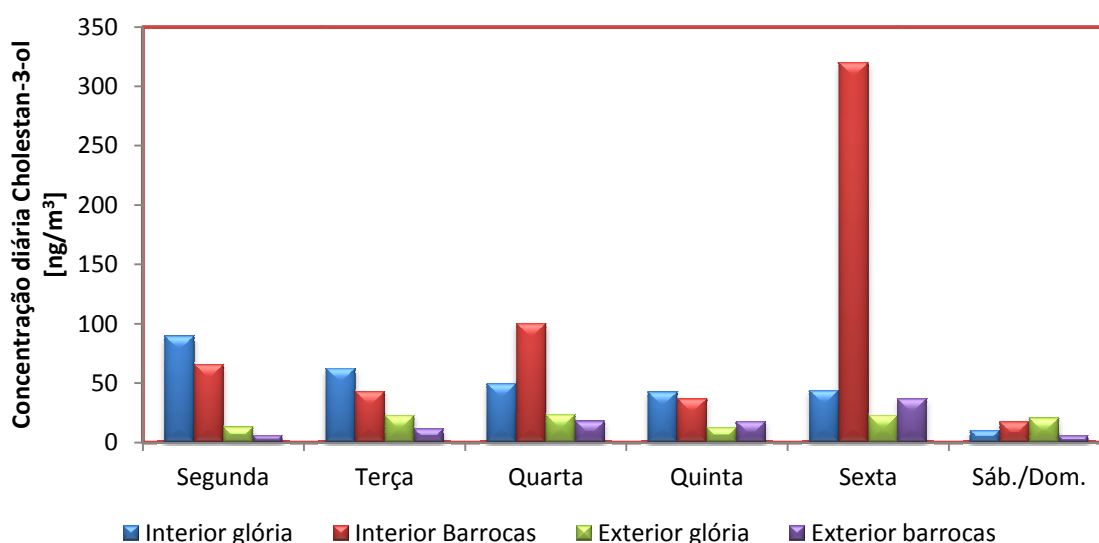


Figura 15: Concentrações [ng/m³] diárias de Colestan-3-ol para ambas as escolas.

As concentrações de colestan-3-ol (Figura 15) são superiores em ambientes interiores face aos exteriores, o que indica infiltração de ar exterior e acumulação no interior por não haver renovação do ar. O colestanol é um indicador fecal e constitui cerca de 60% do total de esteróis encontrados em fezes humanas [WHO, 2000]. A proximidade a estações elevatórias nas redondezas das escolas ou de queimadas em terrenos estrumados podem contribuir para a presença deste composto nos aerossóis.

O levoglucosano, galactosano e manosano são compostos que derivam da decomposição térmica da celulose e hemicelulose durante a queima de biomassa. Não podem ser gerados por processos não-comburentes, pelo que são utilizados para a avaliação de partículas resultantes da combustão de biocombustível [Gonçalves *et al.*, 2011].

A Figura 16 compara as concentrações diárias de levoglucosano, galactosano e manosano das duas escolas.

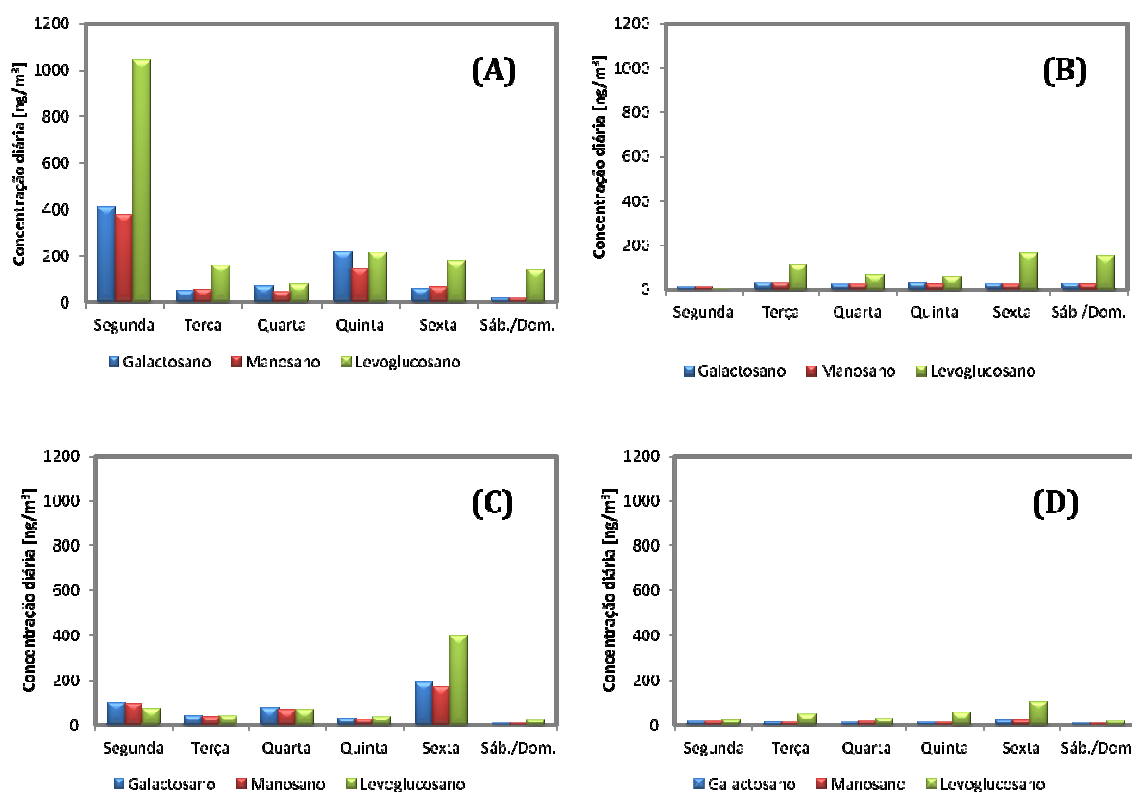


Figura 16: Concentrações diárias de levoglucosano, galactosano e manosano no interior (A) e exterior (B) da Glória e interior (C) e exterior (D) das Barrocas.

Na escola da Glória, o levoglucosano foi o composto dominante tanto no interior (A) como no exterior (B), sendo que na situação (A) as concentrações são ligeiramente superiores às concentrações da situação (B), atingindo os 1000 ng/m³ na segunda-feira. Nas Barrocas, as concentrações são bastante inferiores às da Glória, mantendo-se mais elevadas no interior da escola. O levoglucosano é um composto usado como marcador para combustão de madeira [Oliveira *et al.*, 2007], o que para estas amostras teria uma contribuição reduzida uma vez que a campanha de amostragem foi realizada na Primavera. De acordo com estudos realizados por Hou *et al.* (2008), a alta temperatura durante o processo de confeção de alimentos leva à emissão de quantidades apreciáveis de levoglucosano. A presença de restaurantes nos arredores das escolas e a madeira usada nos fornos dos restaurantes e padarias pode contribuir para as concentrações deste composto nas PM₁₀ dos dois estabelecimentos de ensino.

Os rácios entre o levoglucosano e manosano (L/M) e levoglucosano e a soma do galactosano e manosano (L/(G+M)) podem ser usados para distinguir diferentes fontes de queima de biomassa [Vicente *et al.*, 2011].

A Tabela 7 sintetiza os resultados de L/M e L/ (G+M) para a escola das Barrocas e da Glória.

Tabela 7: Rácios de levoglucosano, manosano e galactosano para ambas as escolas.

	Glória		Barrocas	
	<i>Interior</i>	<i>Exterior</i>	<i>Interior</i>	<i>Exterior</i>
L/M	3,39	3,81	1,46	2,90
L/(M+G)	1,63	1,80	0,70	1,49

Os rácios de L/M e L/ (G+M) variam, respetivamente, nas proporções de 3.3-8.4 e 1.5-2.1 para angiospérmicas. Para gimnospérmicas, onde estão incluídas as coníferas, os rácios de L/M e L/ (G+M) variam nas faixas de 0.6-13.8 e 0.4-6.1, respetivamente [Fabbi *et al.*, 2009]. Os rácios obtidos para as duas escolas (Tabela 7) indicam uma possível mistura destes dois tipos de biomassa.

3.4.3 CONFEÇÃO DE ALIMENTOS/RESTAURAÇÃO

As operações de confeção de alimentos são consideradas uma das maiores fontes de emissão de aerossóis atmosféricos para a atmosfera urbana [Alves, 2008].

Um dos traçadores utilizados para analisar a presença de aerossóis provenientes da confeção de alimentos, na atmosfera urbana, é o colesterol [Alves, 2008].

A Figura 17 ilustra as concentrações deste composto para o interior e exterior dos dois estabelecimentos de ensino.

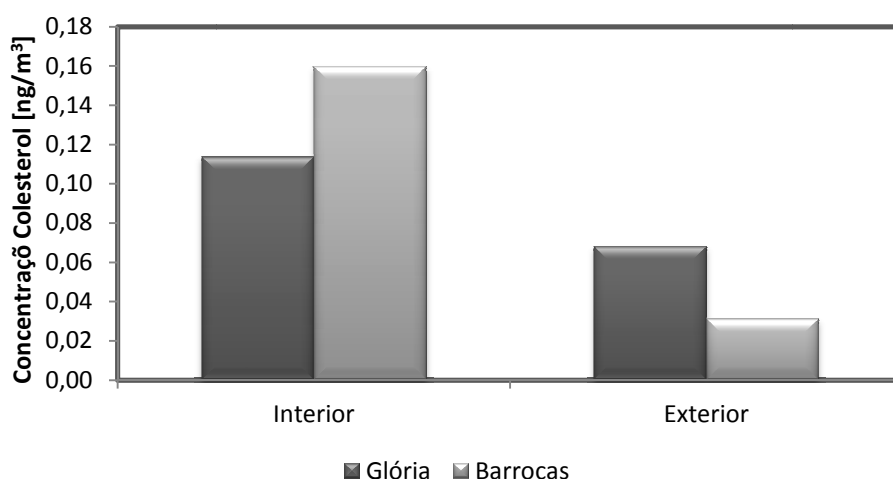


Figura 17: Concentração de colesterol para ambas as escolas.

Em ambiente interior, a concentração de colesterol é superior na escola suburbana com 0.16 ng/m^3 contra os 0.11 ng/m^3 da escola do centro da cidade. O exterior apresenta resultados opostos, verificando-se uma concentração superior na Glória (0.07 ng/m^3) contra os 0.03 ng/m^3 da escola das Barrocas. De um modo geral, as emissões voltam a ser superiores em ambiente interior, o que mais uma vez comprova a infiltração de ar exterior e deficiente ventilação associada a cada um dos estabelecimentos de ensino.

Os ácidos oléico ($C_{18:1}$) e linoléico ($C_{18:2}$) são compostos instáveis e muitas vezes usados como indicadores do envelhecimento dos aerossóis [Oliveira *et al.*, 2007]. Os ácidos insaturados são também emitidos para a atmosfera em resultado da confecção de carnes. Uma vez emitidos para a atmosfera, os ácidos insaturados são suscetíveis de ser atacados por radicais livres, ozono e outros oxidantes, produzindo aldeídos, ácidos carboxílicos e ácidos dicarboxílicos [Alves, 2008].

Os compostos insaturados, como o ácido oléico, linoléico e palmitoléico representam um dos grupos mais representativos nos dois estabelecimentos de ensino. As Figuras 18 e 19 mostram as concentrações dos ácidos insaturados presentes nas amostras para a escola da Glória e Barrocas, respetivamente.

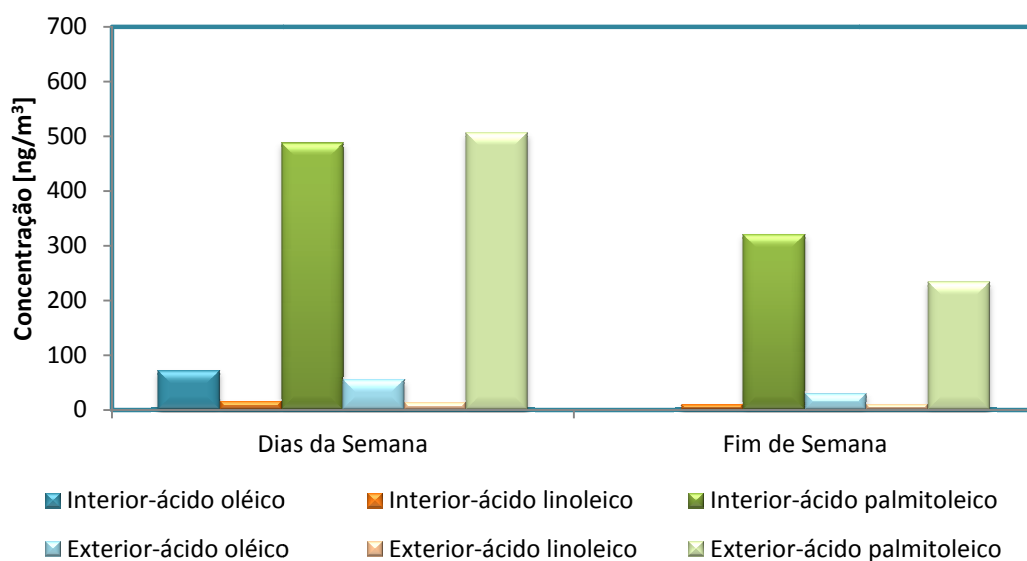


Figura 18: Concentração média de ácido oléico, linoléico e palmitoléico na escola da Glória.

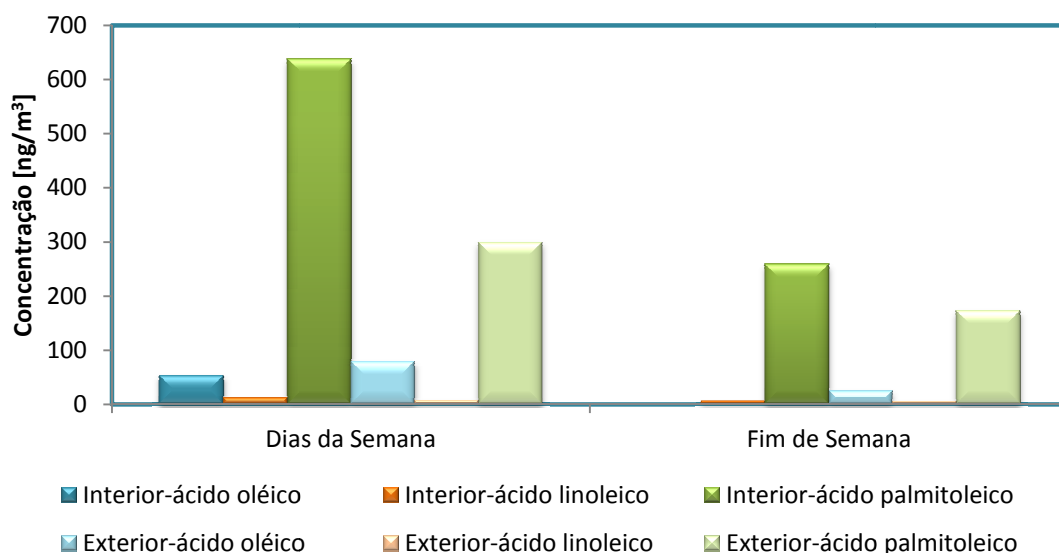


Figura 19: Concentração média de ácido oléico, linoleico e palmitoléico na escola das Barrocas.

Em ambas as escolas, verifica-se concentrações mais elevadas de ácido palmitoléico em comparação com os restantes ácidos insaturados presentes nas amostras. A escola das Barrocas apresenta maior concentração interior deste composto nos dias da semana, verificando-se um aumento no fim de semana para a escola da Glória.

As operações de preparação de carne são uma fonte emissora de ácidos dicarboxílicos C_4 a C_8 [Alves, 2008].

As Figuras 20 e 21 demonstram as concentrações de ácidos dicarboxílicos presentes nas amostras para a escola da Glória e Barrocas, respetivamente.

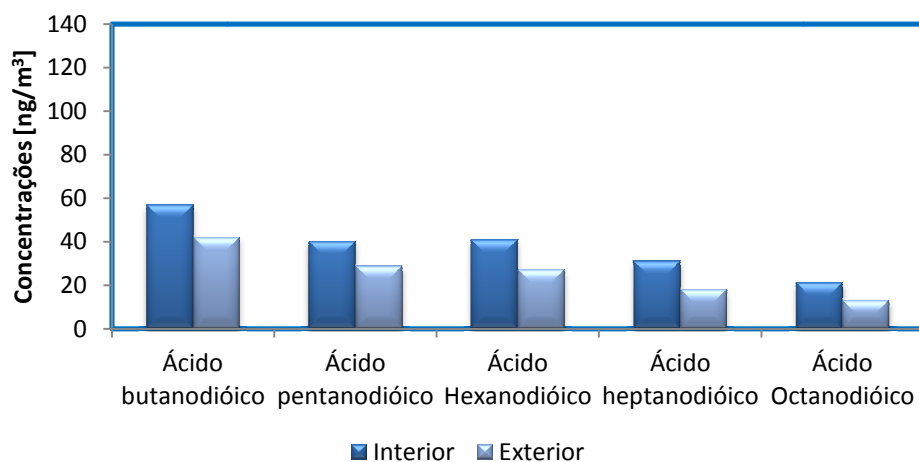


Figura 20: Concentração de ácidos dicarboxílicos para a escola da Glória.

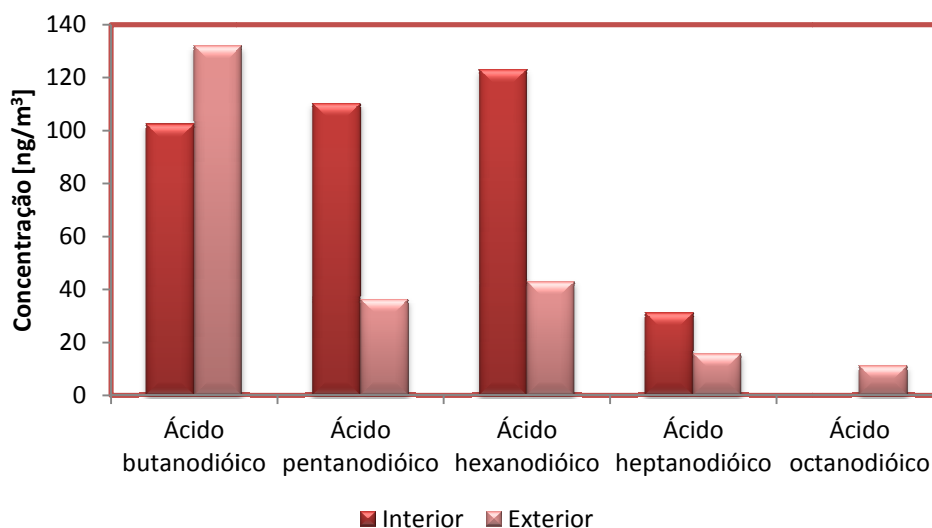


Figura 21: Concentração de ácidos dicarboxílicos para a escola das Barrocas.

A presença de ácidos dicarboxílicos é mais evidente na escola das Barrocas apresentando maior concentração de ácido butanodióico no exterior da sala de aula e de ácido hexanodióico no seu interior. Na escola da Glória, o ácido butanodióico é o composto que apresenta maior concentração, verificando-se concentrações mais elevadas em ambiente interior face ao exterior. A presença de restaurantes nos arredores das escolas contribui para as emissões não só de colesterol, como também de ácidos insaturados (Fig. 18 e 19) e ácidos dicarboxílicos (Fig. 20 e 21).

3.4.4 PLÁSTICOS

A combustão de plásticos, intencional ou não, é uma das principais causas para a presença de ftalatos no aerossol atmosférico [Alves, 2008]. Os ftalatos são abundantemente utilizados na indústria plástica, como aditivos importantes que dão flexibilidade ao policloreto de vinilo (PVC) e a outros polímeros como o politereftalato de etileno. Plastificantes estão presentes em materiais de construção, artigos de decoração, roupas e embalagens de alimentos [Teil *et al.*, 2006].

As Figuras 22 e 23 comparam as concentrações interiores e exteriores de ftalatos presentes na escola da Glória e Barrocas, respetivamente.

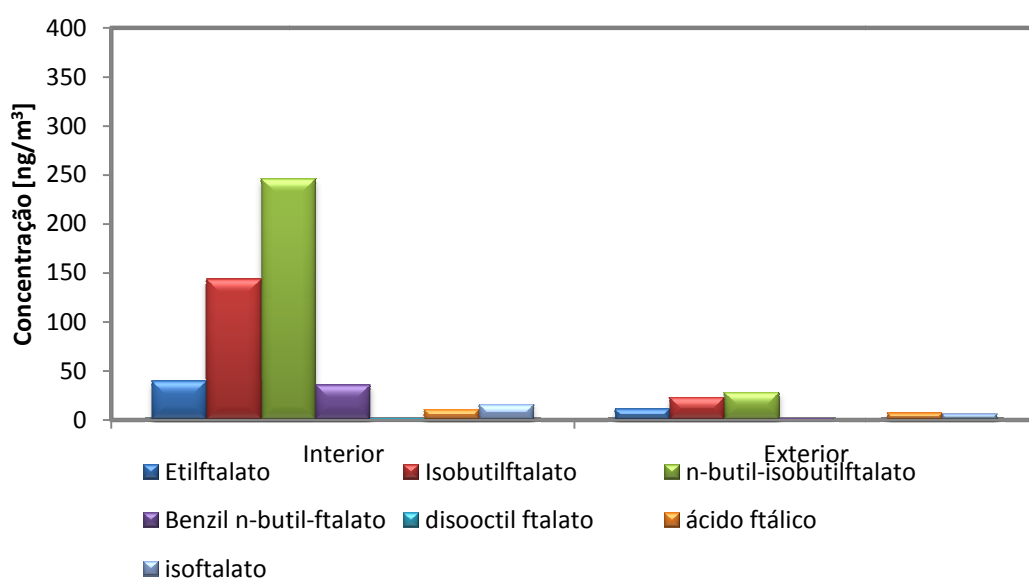


Figura 22: Concentração média de ftalatos na escola da Glória.

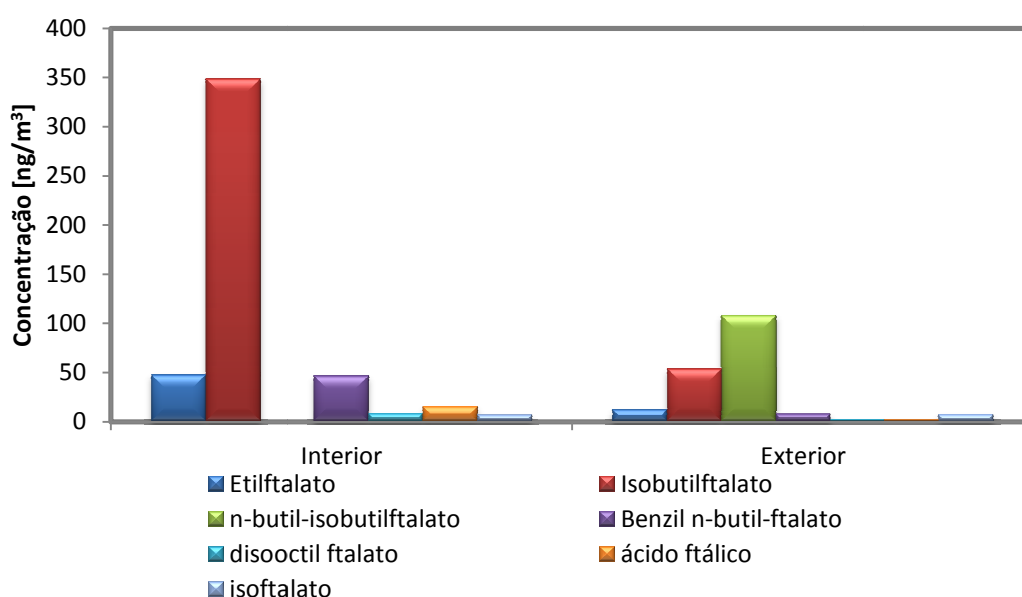


Figura 23: Concentração média [ng/m³] de ftalatos na escola das Barrocas.

Ambas as escolas apresentam concentrações distintas de ftalatos. Na escola da Glória, o que mais se evidencia é o *n*-butil-isobutilftalato. Nas Barrocas, as concentrações mais elevadas são para o isobutilftalato. As concentrações são superiores na escola das Barrocas, com excepção do *n*-butil-isobutilftalato e o isoftalato. As emissões industriais que atingem a escola das Barrocas podem estar na origem destes compostos nos aerossóis.

3.4.5 OUTROS

Os lípidos das glândulas sebáceas da derme são ricos em esqualeno, representando 6 a 9 % da superfície lipídica da pele das crianças com idade compreendida entre 1 mês e 8 anos [Weschler *et al.*, 2011]. A atividade das glândulas sebáceas, na pele dos adultos é superior, o que se repercute num aumento da percentagem de esqualeno para 10 % [Weschler *et al.*, 2011].

A Figura 24 mostra a concentração de esqualeno presente nas amostras em ambas as escolas.

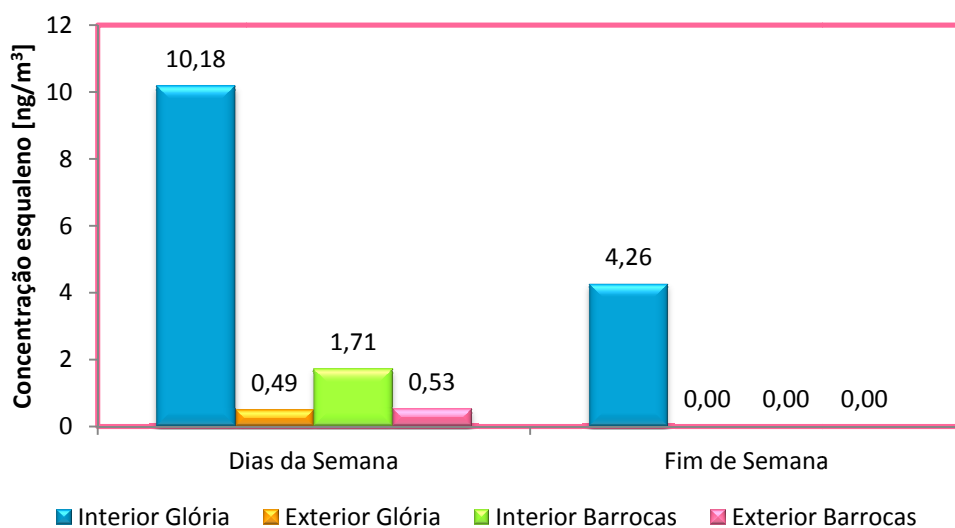


Figura 24: Concentração média de esqualeno em ambas as escolas.

A concentração de esqualeno é superior nos dias da semana e maioritariamente abaixo do Ld no fim de semana, para ambas as escolas (Fig. 24). A presença de esqualeno, em concentrações mais elevadas, nas amostras em ambiente interior aponta a descamação da pele como principal fonte deste composto.

Os sacarídeos, provenientes de diferentes fontes [Caseiro *et al.*, 2007], são outros dos compostos presentes nas amostras. As Figuras 25 e 26 comparam as concentrações, interiores e exteriores, de sacarídeos na escola da Glória e das Barrocas, respetivamente.

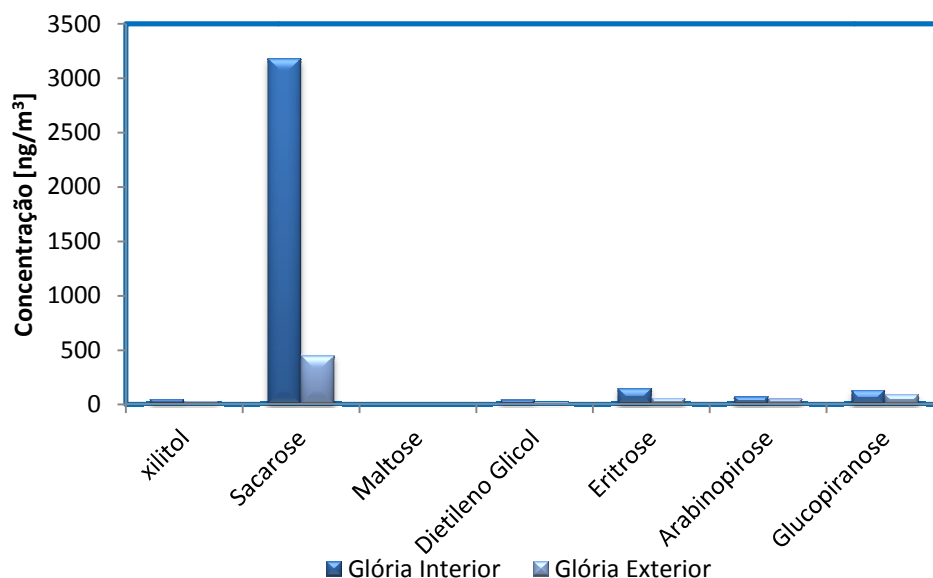


Figura 25: Concentração média de sacarídeos na escola da Glória.

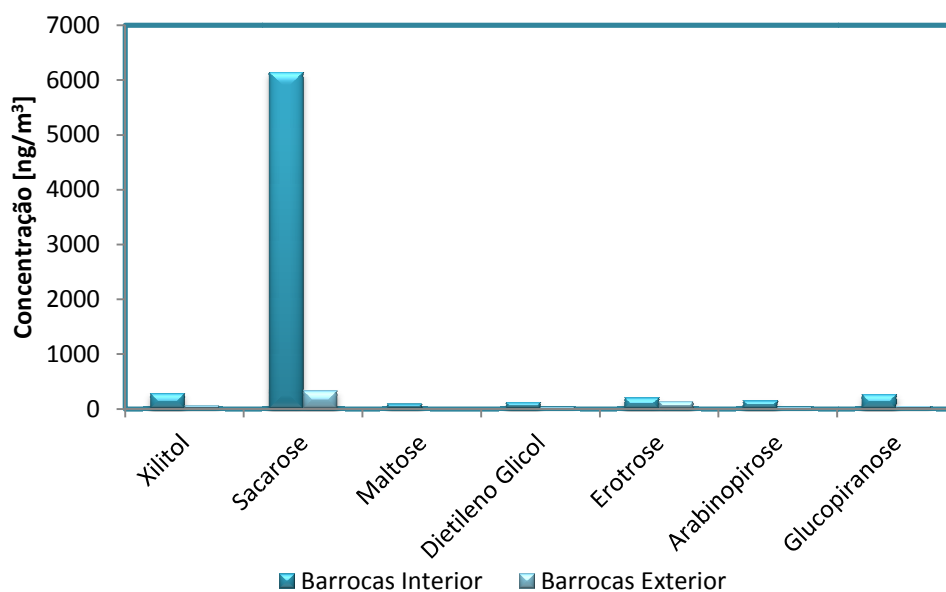


Figura 26: Concentração média de sacarídeos na escola das Barrocas.

Segundo Caseiro *et al.* (2007), os monossacarídeos primários como a glucose, frutose, xilose e os dissacarídeos como a sacarose estão presentes na atmosfera por ação de microrganismos, plantas e animais. Já as bactérias e fungos produzem compostos como o arabitól, manitol e sorbitol. Dos açúcares presentes em ambas as escolas, a sacarose é aquele que apresenta maior concentração (Fig. 25 e Fig. 26). A área vegetativa, em torno da escola das Barrocas, e o uso dos campos agrícolas para pasto dos animais podem ser as principais fontes responsáveis pelo incremento de

sacarose na atmosfera, justificando o dobro da concentração em relação à escola da Glória. Os microrganismos presentes nas plantas e animais também são uma fonte de emissão de sacarose.

Os ácidos pínico e pinónico representam produtos de oxidação fotoquímica de terpenos emitidos pela vegetação [Alves *et al.*, 2001]. As concentrações detectadas nas amostras destes compostos estão ilustradas nas Figuras 27 e 28.

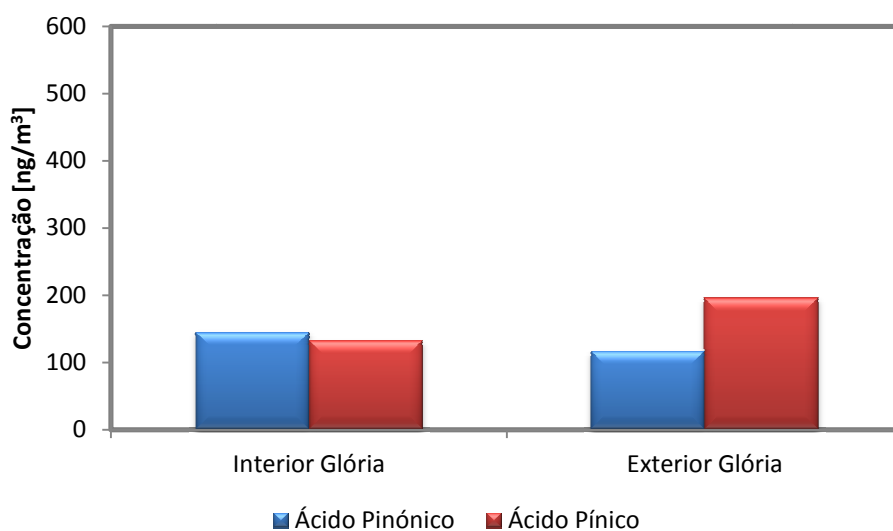


Figura 27: Concentração média de ácido pínico e pinónico na escola da Glória.

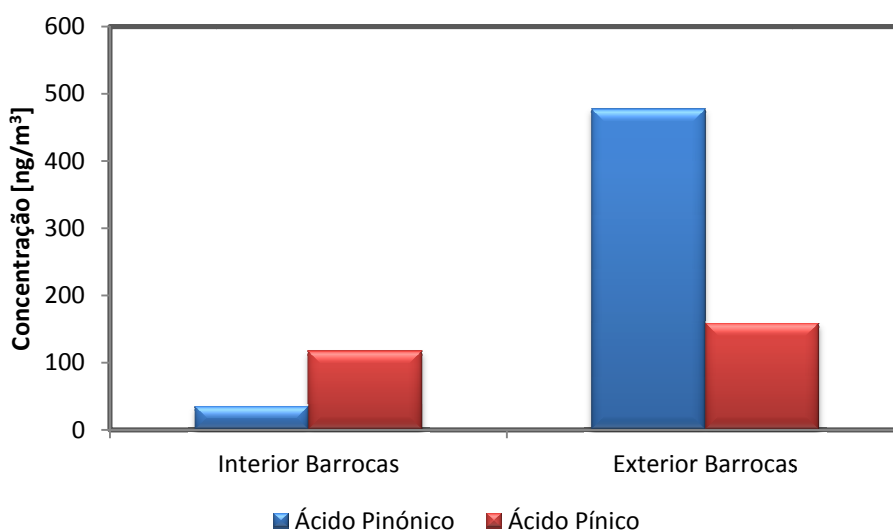


Figura 28: Concentração média de ácido pínico e pinónico na escola das Barrocas.

As concentrações mais elevadas destes compostos verificam-se em ambiente exterior, sendo superiores na escola das Barrocas. A presença destes compostos no ar interior pode ter duas fontes distintas: infiltração do ar exterior e acumulação no interior e/ou origem em sistemas de ventilação [Fick et al, 2004].

Outro composto observado nas amostras em ambas as escolas foi o ácido benzóico. A Figura 29 compara as concentrações obtidas para este composto.

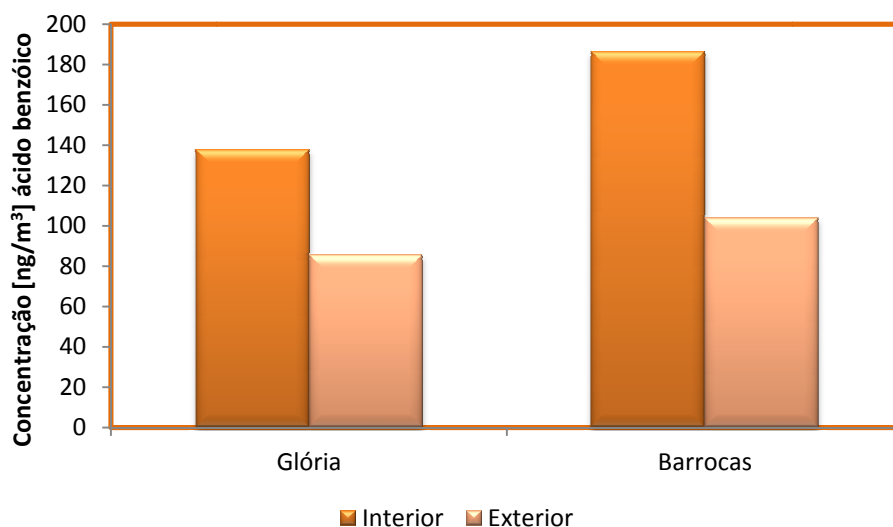


Figura 29: Concentração média de ácido benzóico em ambas as escolas.

De acordo com Ho *et al.* (2010), o ácido benzóico é apontado como um poluente primário do escape dos veículos a motor e um produto secundário da degradação fotoquímica de hidrocarbonetos aromáticos, como o tolueno, emitido pelos automóveis. As concentrações deste composto são superiores na escola das Barrocas. A presença deste composto em ambiente interior confirma a infiltração do ar exterior para o interior.

PARTE IV

CONSIDERAÇÕES FINAIS

CAPÍTULO IV

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo descrevem-se as principais considerações finais deste trabalho.

Para terminar indicam-se algumas recomendações futuras a desenvolver em próximos trabalhos

Os resultados obtidos neste estudo sugerem que diversas atividades humanas, bem como algumas contribuições biogénicas, concorrem para os níveis de PM_{10} quer em ambientes exteriores, quer interiores, e para a deteção de compostos traçadores das principais fontes emissoras e de processos atmosféricos.

O IPC próximo de 1, para os *n*-alcanos, juntamente com a presença de hopanos nas partículas amostradas na sala de aula ou no exterior indica uma contribuição de emissões veiculares como fonte destes compostos. Este contributo é ainda confirmado pelos rácios entre PAHs. As concentrações obtidas para BaPE foram inferiores ao valor aconselhado pela OMS, o que reflete um risco cancerígeno exíguo para as duas escolas.

A influência das emissões industriais é notória, principalmente na escola suburbana, expressa pelas concentrações de PAHs superiores bem como pela presença de ftalatos e outros constituintes emitidos pelo sector fabril.

As atividades culinárias realizadas nas redondezas dos dois estabelecimentos de ensino contribuem para a presença de quantidades significativas de determinados compostos, principalmente na escola do centro da cidade. A presença de colesterol, ácidos insaturados (oléico, linoléico e palmitoléico) e ácidos dicarboxílicos resultam das operações de confecção de alimentos e são uma das maiores fontes de emissão de aerossóis atmosféricos para a atmosfera urbana.

A contribuição das fontes biogénicas também está patente nas amostras das duas escolas. Os valores de IPC para os *n*-alcanóis e ácidos *n*-alcanóicos, superiores a 2, refletem a incorporação de material biogénico (ceras vegetais) nas PM_{10} . A proximidade a carpintarias e serralharias da escola suburbana contribui para as concentrações elevadas de compostos indicadores de origem

biogénica (resinas de coníferas), como é exemplo o ácido desidroabiético. A queima de resíduos de jardim e de agricultura pode representar uma fonte de anidroaçúcares (levoglucosano, galactosano e manosano) para a atmosfera. Os rácios entre estes últimos compostos sugerem um contributo misto resultante quer da queima de angiospérmicas, quer de gimnospérmicas.

As concentrações de esqualeno superiores nos dias da semana e abaixo dos limites de detecção aos fins de semana apontam a descamação da pele como uma importante fonte de emissão deste composto.

As elevadas concentrações de CO₂ e de alguns compostos em ambiente interior indicam infiltração e acumulação destes constituintes, apontando para uma má ventilação dos edifícios, como se tem verificado em diversos estudos realizados em escolas.

4.1 TRABALHOS FUTUROS

Estudos deste tipo são importantes para definir ações de melhoria de qualidade do ar, bem como sustentar estratégias de gestão de QAI, pelo que devem ser alargados a outras escolas da cidade e do país. Não devem ficar restringidos a uma única sala de aula do estabelecimento de ensino em estudo, mas realizados em diferentes salas de modo a tentar avaliar se a QAI afeta o desempenho escolar, confrontando os dados obtidos com os resultados académicos de cada aluno. É importante que as investigações futuras recaiam também na avaliação dos aspetos toxicológicos resultantes da exposição à matéria particulada nas escolas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abas, M., Simoneit, B., Elias, V., Cabral, J., Cardoso, J. (1995): *Composition of higher molecular weight organic matter in smoke aerosol from biomass combustion in Amazonia*, Chemosphere, 30, pp. 995-1015.

AEA- Agência Europeia do Ambiente (2010): O Ambiente na Europa - Situação e Perspectivas. Disponível em: Consultado a: 3 de Agosto 2011.

Alves, C. (2008): *Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: an overview*, Annals of the Brazilian Academy of Sciences, 80, pp 1-62.

Alves, C., Vicente, A., Monteiro, C., Gonçalves, C., Evtyugina, M., Pio, C. (2011): *Emission of trace gases and organic components in smoke particles from a wildfire in a mixed-evergreen forest in Portugal*, Science of the Total Environment, 409, 1466–1475.

Alves, C., Pio, C., Duarte, A. (2001): *Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas*, Atmospheric Environment, 35, pp. 5485–5496.

Baek, S., Kim, Y., Perry, R. (1997): *Indoor air quality in homes, offices and restaurants in Korean urban areas- Indoor/Outdoor relationships*, Atmospheric Environment, 31, pp. 529-544.

Bi, X., Sheng, G., Peng, P., Chen, Y., Zhang, Z., Fu, J. (2003): *Distribution of particulate- and vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China*, Atmospheric Environment, 37, pp. 289–298.

Branis, M., Rezacová, P. e Damasová, M. (2005): *The effect of outdoor air and indoor human activity on mass concentrations of PM₁₀, PM_{2.5}, and PM₁ in a classroom*, Environmental Research, 99, pp. 143-149.

Callén, M., Lopez, J., Mastral, A. (2011): *Characterization of PM₁₀-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of Spanish urban and rural areas*, Journal of Environmental Monitoring, 13, pp. 319-327.

Caseiro, A., Marr, I., Claeys, M., Gielbel, A., Puxbaum, H., Pio, C. (2007): *Determination of saccharides in atmospheric aerosol using anion-exchange high performance liquid chromatography and pulsed-amperometric detection*, Journal of Chromatography A, 1171, pp. 37–45.

Chaloulakou, A., Mavroidis, I. (2002): *Comparison of indoor and outdoor concentrations of CO at a public school. Evaluation of an indoor air quality model*, Atmospheric Environment, 36, pp. 1769–1781.

Daisey, J., Angell, W., Apte, M. (2003): *Indoor air quality, ventilation and health symptoms in schools: an analysis of existing information*, Indoor Air, 13, pp. 53 – 64.

Decreto-Lei n.º 79/2006 – Regulamento dos Sistemas Energéticos de climatização em Edifícios (RSECE), de 4 de Abril de 2006, Ministério das Obras Públicas, Transportes e Comunicações.

Fabbi, D., Torri, C., Simoneit, B., Marynowski, L., Rushdi, A., Fabianska, M. (2009): *Levoglucosan and other cellulose and lignin markers in emissions from burning of Miocene lignites*, Atmospheric Environment, 43, pp. 2286–2295.

Fenger, J. (1999): *Urban air quality*, Atmospheric Environment, 33, pp. 4877 – 4900.

Fick, J., Nilsson, C., Andersson, B. (2004): *Formation of oxidation products in a ventilation system*, Atmospheric Environment, 38, pp. 5895–5899.

Fromme, H., Twardella, D., Dietrich, S., Heitmann, D., Schierl, R., Liebl, B., Ruden, H. (2007): *Particulate matter in the indoor air of classrooms—exploratory results from Munich and surrounding area*, Atmospheric Environment, 41, pp. 854–866.

Fromme, H., Diemer, J., Dietrich, S., Cyrys, J., Heinrich, J., Lang, W., Kiranoglu, M., Twardella, D. (2008): *Chemical and morphological properties of particulate matter (PM₁₀, PM_{2.5}) in school classrooms and outdoor air*, Bavarian Health and Food Safety Authority, Department Atmospheric Environment, 42, pp. 6597–6605.

Galarneau, E. (2008): *Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment*, Atmospheric Environment, 42, pp. 8139–8149.

Gilli, G., Traversi, D., Rovere, R., Pignata, C. e Schiliro, T. (2007): *Airborne particulate matter: Ionic species role in different Italian sites*, Environmental Research, 103, pp. 1-8.

Gonçalves, C., Evtyugina, M., Alves, C., Monteiro, C., Pio, C., Tomé, M. (2011): *Organic particulate emissions from field burning of garden and agriculture residues*, Atmospheric Research, 101, pp. 666–680.

Halek, F., Kvousi, A., Hassani, F. (2009): *Evaluation of Indoor-Outdoor Particle Size Distribution in Tehran's Elementary Schools*, World Academy of Science, Engineering and Technology, 57, pp. 463-466.

He, L., Hu, M., Huang, X., Yu, B., Zhang, Y., Liu, D. (2004): *Measurement of emissions of fine particulate organic matter from Chinese cooking*, Atmospheric Environment, 38, pp. 6557 – 6564

Ho, K., Ho, S., Lee, S., Kawamura, K., Zou, S. Cao, J., Xu, H. (2010): *Summer and winter variations of dicarboxylic acids, fatty acids and benzoic acid in PM_{2.5} in Pearl Delta River Region, China*, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 10, pp. 26677–26703.

Hou, X., Zhuang, G., Lin, Y., Li, J., Jiang, Y., Fu, J. (2008): *Emission of fine organic aerosol from traditional charcoal broiling in China*, J Atmos Chem, 61, pp. 119–131

Isbell, M., Stolzberg, R., Duffy, L. (2005): *Indoor climate in interior Alaska: simultaneous measurement of ventilation, benzene and toluene in residential indoor air of two homes*, Science of the Total Environment, 345, pp. 31– 40.

Jung, K., Yan, B., Chillrud, S., Perera, F., Whyatt, R., Camann, D., Kinney, P., Miller, R. (2010): *Assessment of Benzo(a)pyrene-equivalent Carcinogenicity and Mutagenicity of Residential Indoor versus Outdoor Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Exposing Young Children in New York City*, Int. J. Environ. Res. Public Health, 7, 1889-1900.

Kroll, J.H. e Seinfeld, J.H. (2008): *Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere*, Atmospheric Environment, 42, pp. 3593-3624.

Lee, S., Chang, M. (2000): *Indoor and outdoor air quality investigation at schools in Hong Kong*, Chemosphere, 41, pp. 109-113.

Madureira, J., Alvim – Ferraz, M., Rodrigues, S., Gonçalves, C., Azevedo, M., Pinto, E., Mayan, O. (2009): *Indoor Air Quality in Schools and Health Symptoms among Portuguese Teachers*, Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 15, 159 – 169.

Massey, D., Masih, J., Kulshrestha, A., Habi, m., Taneja, A. (2009): *Indoor/outdoor relationship of fine particles less than 2.5 μm (PM_{2.5}) in residential homes locations in central Indian region*, Building and Environment, 44, pp. 2037–2045.

Mendell, M.J. e Heath, G.A. (2005): *Do Indoor Pollutants and Thermal Conditions in Schools Influence Student Performance? A Critical Review of the Literature*, Indoor Air Journal, 15, pp. 27-32.

Oliveira, C., Pio, C., Alves, C., Evtyugina, M., Santos, P., Gonçalves, V., Nunes, T., Silvestre, A., Palmgren, F., Wahlin, P., Harrad, S. (2007): *Seasonal distribution of polar organic compounds in the urban atmosphere of two large cities from the North and South of Europe*, Atmospheric Environment, 41, pp. 5555– 5570.

OMS – Organização Mundial de Saúde (2011): *Air Quality and Health*. Disponível a em: <http://www.who.int/en/> Consultado a: 3 de Agosto de 2011.

OMS – Organização Mundial de Saúde (2011): *Outdoor air pollution*. Disponível em: <http://www.who.int/en/> Consultado a: 3 de Agosto de 2011.

OMS-Organização Mundial de Saúde (2011): *Chapter 5.9: Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs)*, Disponível em: <http://www.who.int/en/> Consultado a: 21 de Setembro de 2011.

OMS- Organização mundial de Saúde (2011): *Chapter 8: Sanitary inspection and microbiological water quality*, Disponível em : <http://www.who.int/en/> Consultado a: 24 de Outubro de 2011.

Oros, D., Abas, M., Omar, N., Rahman, N., Simoneit, B. (2006): *Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses*, Applied Geochemistry, 21, pp. 919–940.

Pegas, P., Alves, C., Evtyugina, M., Nunes, T., Cerqueira, M., Franchi, M., Pio, C., Almeida, S., Freitas, M. (2011): *Indoor air quality in elementary schools of Lisbon in spring*, Environ Geochem Health, 33, pp. 455-468.

Pegas, P., Evtyugina, M., Alves, C., Nunes, T., Franchi, M., Pio, C. (2010): *Outdoor/Indoor air quality in primary schools in Lisbon: A preliminary study*, *Quim. Nova*, 33, pp. 1145-1149.

Pio, C., Alves, C. e Duarte, A. (2001): *Organic components of aerosols in a forested area of central Greece*, *Atmospheric Environment*, 35, pp. 389-401.

Pio, C., Alves, C., Duarte, A. (2001): *Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area*, *Atmospheric Environment*, 35, pp. 365-1375.

Rogge, W., Mazurek, M., Hildemann, L., Cass, G., Simoneit, B. (1993a): *Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation*, *Atmospheric Environment*, 27A, pp. 1309-1330.

Rogge, W., Hildemann, L., Mazurek, M., Cass, G. (1993b): *Sources of Fine Organic Aerosol. 2. Noncatalyst and Catalyst-Equipped Automobiles and Heavy-Duty Diesel Trucks*, *Environ. Sci. Technol.*, 27, pp. 636-651.

Silva, J. (2010): *Caracterização química e biológica de PM₁₀ em ambiente escolar*, tese de Mestrado da universidade de Aveiro.

Slezakova, K., Castro, D., Pereira, M., Morais, S., Delerue-Matos, C., Alvim-Ferraz, M. (2009): *Influence of tobacco smoke on carcinogenic PAH composition in indoor PM₁₀ and PM_{2.5}*, *Atmospheric Environment*, 43, pp. 6376 – 6382

Sofuoglua, C., Aslan, G., Inal, F., Sofuoglua, A. (2011): *An assessment of indoor air concentrations and health risks of volatile organic compounds in three primary schools*, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214, pp. 36–46.

Teil, M., Blanchard, M., Chevreuil, M. (2006): *Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France)*, *Science of the Total Environment*, 354, pp. 212– 223.

Thurston, G., Ito, K. e Lall, R. (2011): *A source apportionment of U.S. fine particulate matter air pollution*, *Atmospheric Environment*, 45, pp. 3924-3936.

Valente, J. (2010): *Modelação da qualidade do ar e da saúde humana: da mesoescala à dose*, Tese de Doutoramento da Universidade de Aveiro.

Vicente, A., Alves, C., Monteiro, C., Nunes, T., Mirante, F., Evtyugina, M., Cerqueira, M., Pio, C. (2011): *Measurement of trace gases and organic compounds in the smoke plume from a wildfire in Penedono (central Portugal)*, Atmospheric Environment, 45, pp. 5172 – 5182.

Weschler, C., Langer, S., Fischer, A., Beko, G., Toftum, J., Clausen, G. (2011): *Squalene and Cholesterol in Dust from Danish Homes and Daycare Centers*, Environ. Sci. Technol., 45, pp. 3872–3879.

Wichmann, J., Lind, T., Nilsson, M., Bellander, T. (2010): *PM_{2.5}, soot and NO₂ indoor/outdoor relationships at homes, pre-schools and schools in Stockholm, Sweden*, Atmospheric Environment, 44, pp. 4536-4544.

Yoon, C., Lee, K. e Park, D. (2011): *Indoor air quality differences between urban and rural preschools in Korea*, Environ Sci Pollut Res, 18, pp. 333-345.

Yu, B.F., Hu, Z.B., Kong, Q.X. e Liu, Y.H. (2009): *Review of research on air-conditioning systems and indoor air quality control for human health*, international journal of refrigeration, 32, pp. 3-20.

Zeiler, W. e Boxem, G. (2007): *Ventilation of Dutch schools; an integral approach to improve design*, Proceedings of Clima.

Zhang, Y., Shao, M., Zeng, L., He, L., Zhu, B., Wei, Y., Zhu, X. (2007): *Source profiles of particulate organic matters emitted from cereal straw burnings*, Journal of Environmental Sciences, 19, pp. 167–175.

SÍTIOS CONSULTADOS NA INTERNET:

[1]: www.cm-aveiro.pt

[2]: maps.google.pt

[3]: <http://www.ashrae.org>

